

Elektronentransferreaktionen bei Cyclopropanen:
Kohlenstoffhalogen- und Trimethylenradikalanionen
als reaktive Zwischenstufen

Helmut Wintermayr

1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Elektronentransferreaktionen bei Cyclopropanen:
Kohlenstoffhalogen- und Trimethylenradikalanionen
als reaktive Zwischenstufen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

Vorgelegt von
Helmut Wintermayr
aus Augsburg

1982



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Boche
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen
- Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.1982

Für Anita

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell
Die Zeit verfliehet so schnell und wir sind so jung und leben so schnell

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Gernot Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von September 1977 bis Juli 1981 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Boche danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge, das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die beständige Förderung meiner Arbeit.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren des physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren, insbesondere aber Herrn Huber für die jederzeit bereitwillig geleistete Hilfe bei gaschromatographischen Trennproblemen.

Mein besonderer Dank gilt Fräulein Sonja Nieberl für die Mitwirkung bei zahlreichen Umsetzungen und die Ausführung der Zeichnungen.

Nicht vergessen möchte ich die Herren W. Heininger, P. de Lasalle, S. Karreth, M. Haidn und I. Morf, die im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums an dieser Arbeit mitwirkten.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1.1 Allgemeiner Überblick	1
1.1.1 Elektronentransfer in homogener Phase	1
1.1.2 Elektronentransfer in heterogener Phase	7
1.2 Zum Nachweis von R-Hal ^{⊕M⊕}	8
1.2.1 Das Cyclopropylsystem als organischer Rest R	9
1.2.2 Erste Untersuchungen an Cyclopropylhalogeniden	11
1.2.3 Konkurrenz zwischen Elektronentransfer und Radikalinversion	14
1.2.4 Dissoziativer und/oder assoziativer Elektronentransfer: Die Struktur der Zwischenstufe	14
1.3 Elektronentransfer auf Cyclopropylanionen	18
1.4 Aufgabenstellung	19
2. <u>Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide</u>	21
2.1 Tertiäre monophenylsubstituierte Cyclopropylhalogenide	21
2.1.1 Synthese der Bromverbindungen	21
2.1.2 Synthese der Chlor- und Iodverbindungen	22
2.1.3 1-Halogen-1-methyl-2-phenylcyclopropan (<u>8</u> -Hal)	23
2.1.4 1-Brom-1,2-dimethyl-2-phenylcyclopropan (<u>9</u> -Br)	25
2.1.5 1-Brom-1,2-dimethyl-3-phenylcyclopropan (<u>10</u> -Br)	26
2.1.6 Diskussion der Ergebnisse	27
2.2 Sekundäre 2,2-diphenylsubstituierte Cyclopropylhalogenide	30
2.2.1 Optisch aktives 1-Chlor-2,2-diphenyl-cyclopropan (<u>16</u> -Cl)	31

	Seite
2.2.2	1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (<u>22</u> -Br) 32
2.2.3	Diskussion der Ergebnisse 34
2.3	Optisch aktives 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenyl-cyclopropan (<u>2</u> -Hal) und Naphthalide: Nachweis der intramolekularen Abfangreaktion 36
2.3.1	Synthese der Ausgangsverbindungen 36
2.3.2	Verdünnungsexperimente bei der Umsetzung von <u>2</u> -Hal mit Naphthaliden. Nachweis der Halogenabhängigkeit der Retention auch bei Verwendung von Lithium- und Natriumnaphthalid 38
2.3.3	Diskussion der Ergebnisse 38
2.4	Variation des Elektrophors 42
2.4.1	1-Halogen-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (<u>25</u> -Hal) 43
2.4.1.1	Umsetzungen mit Alkalimetallnaphthaliden 45
2.4.1.2	Umsetzungen mit Lithium in Tetrahydrofuran 45
2.4.1.3	Diskussion der Ergebnisse 46
2.4.2	Optisch aktives 1-Halogen-1-methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>27</u> -Hal) 48
2.4.2.1	Umsetzungen mit Alkalimetallnaphthaliden 49
2.4.2.2	Zusammenfassung und Diskussion 56
3.	<u>Retention der Konfiguration bei der Protomierung bzw. der Carboxylierung von Cyclopropylanionen</u> 66
3.1	Die Lebensdauer von Cyclopropyllithiumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln 66
3.2	Optisch aktives 1-Methyl-2,2-spirofluorenyl- und 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (<u>28</u> und <u>3</u>) via Halogenmetallaustausch 69

		Seite
3.3	Der Absolutdrehwert von 1-Methyl-2,2-spiro- fluorenylcyclopropan (<u>28</u>)	72
3.3.1	Shift-Versuche mit 1,1-Spirofluorenyl- cyclopropan-carbonsäuremethylestern (<u>35a</u>) und Eu(TFC) ₃ am 400 MHz ¹ H-NMR-Gerät	74
3.3.2	Optisch aktive 2,2-Spirofluorenylcyclopropan- carbonsäure (<u>35b</u>) und Diboran in Tetrahydrofuran	77
3.4	Protonierung und Carboxylierung von optisch aktivem r-1-Lithio-1-methyl- <u>c</u> -2-(α)-naphthyl- cyclopropan (<u>25t</u> -Li)	79
3.5	Zusammenfassung und Diskussion	82
4.	<u>Elektronentransfer auf Cyclopropyllithium- verbindungen</u>	87
4.1	Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenyl- cyclopropan (<u>2</u> -Li)	88
4.2	Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-spiro- fluorenylcyclopropan (<u>27</u> -Li)	90
4.3	1-Lithio-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (<u>22</u> -Li)	91
4.4	Tertiäre monophenylsubstituierte Cyclopropyl- lithiumverbindungen (<u>8</u> - <u>9</u> - und <u>10</u> -Li)	92
4.5	1-Lithio-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (<u>25</u> -Li)	93
4.5.1	Umsetzungen mit metallischem Lithium	95
4.5.2	Umsetzungen mit Naphthaliden	97

	Seite
4.6	7-Lithio-dibenzo[a,c]norcaran (<u>45</u> -Li)
4.6.1	Umsetzungen mit Elektronendonatoren
4.6.2	Mechanismus der elektroneninduzierten Um- lagerung
4.7	Diskussion der Ergebnisse
5.	<u>Elektronentransfer auf Cyclopropankohlen- wasserstoffe: Stereoisomerisierungen über Trimethylenradikalanionen</u>
5.1	Reaktionen in homogener Phase
5.1.1	1-Deutero-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclo- propan ([1-D ₁]- <u>26</u>)
5.1.2	Kinetik der Isomerisierung von [1-D ₁]- <u>26c</u> mit Kaliumnaphthalid
5.1.2.1	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter
5.1.2.2	Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses bei der Isomerisierung von [1-D ₁]- <u>26c</u> mit Kaliumnaphthalid
5.1.2.3	r-1-Deutero-1-methyl- <u>c</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan ([1-D ₁]- <u>26t</u>) und Kaliumnaphthalid
5.1.2.4	Das Energieprofil der Isomerisierung
5.2	Reduktive Ringspaltung von Cyclopropanen mit Alkalimetallen in Ammoniak
5.3	Homogene elektroneninduzierte Isomerisierun- gen bei monophenylsubstituierten Cyclopropanen
5.3.1	1-Methyl-2-phenylcyclopropan (<u>11</u>) und Kalium- naphthalid
5.3.1.1	Kinetik der Isomerisierung
5.3.1.2	Vergleich der Aktivierungsparameter der elek- troneninduzierten Isomerisierung von Cyclo- propanen mit Phenyl- und (α)-Naphthylelektro- phor anhand der Verbindungen <u>11</u> und <u>26</u>

	Seite
5.3.2	1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan (<u>13</u>) und Kaliumnaphthalid 137
5.3.3	1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (<u>12</u>) und Kaliumnaphthalid 137
5.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse 138
5.4	Basen- und elektroneninduzierte Stereoisomerisierungen in heterogener Phase 139
5.4.1	Umsetzungen mit Kalium-Natrium-Legierungen in Tetrahydrofuran und 2-Methyltetrahydrofuran 140
5.4.2	1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan (<u>13</u>) 140
5.4.2.1	<u>13</u> und Kalium-Natrium-Legierung 141
5.4.2.2	<u>13</u> und Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid 145
5.4.2.3	<u>13</u> und Kalium-Natrium-Legierung in perdeutertem Tetrahydrofuran 146
5.4.2.4	Reaktionen der Benzylkaliumverbindung <u>58</u> [⊕] K [⊕] mit Olefinen in Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran 147
5.4.2.5	Zusammenfassung und Diskussion 151
5.4.3	1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (<u>12</u>) und Kalium-Natrium-Legierung 153
5.4.4	1-Methyl-2-phenylcyclopropan (<u>11</u>) und Alkalimetalle in Tetrahydrofuran 154
5.4.4.1	<u>cis</u> -1-Methyl-2-phenylcyclopropan (<u>11c</u>) und starke Basen in Tetrahydrofuran 156
5.5	Reaktivitätsabstufung der Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran 157
5.6	Optisch aktives 1-Methyl-2,2-diphenyl- sowie 1-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>3</u> bzw. <u>28</u>) und Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran 158
5.7	Die Konkurrenz zwischen Isomerisierung und irreversibler reduktiver Ringöffnung 164

	Seite
5.8	Photochemische Racemisierung von (+)-1-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>28</u>) 166
5.9	Vergleich der Umsetzung von Arylcyclopropanen mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran und mit Alkalimetallen in Ammoniak 167
6.	<u>Ringöffnungen von Cyclopropyllithiumverbindungen</u> 173
6.1	1-Halogen-1,2-dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>69</u> -Hal) 173
6.1.1	Synthese der Ausgangsverbindungen 173
6.1.2	Halogenmetallaustausch bei 1-Brom-1,2-dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>69</u> -Br) 176
6.1.3	1-Halogen-1,2- <u>cis</u> -dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>69c</u> -Hal) und Elektronendonatoren 179
6.2	Ringöffnungstendenz von 1-Lithio-1,2- <u>cis</u> -dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (<u>74c</u> -Li) in Tetrahydrofuran 181
6.3	Zusammenfassung und Diskussion 182
7.	<u>¹H-NMR-Spektren methylsubstituierter Arylcyclopropane</u> 184
7.1	Konformation und Retention bei der Umsetzung von Cyclopropylhalogeniden mit Naphthalin-Radikalanionen in Tetrahydrofuran 189
8.	<u>Experimenteller Teil</u> 194
8.1	Allgemeines 194
8.1.1	Physikalische Meßgeräte 194
8.1.2	Analysen-, Schmelz- und Siedepunkte 195

	Seite
8.1.3	Reinigung der Lösungsmittel und der Schutzgase 195
8.1.4	Arbeitstechnik bei metallorganischen Umsetzungen 195
8.1.5	Bereitung von Alkalimetallnaphthalidlösungen in Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran 196
8.1.6	Herstellung von flüssigen Kalium-Natrium-Legierungen 196
8.1.7	Dickschicht-Chromatographie 197
8.2	Darstellung der racemischen Cyclopropylbromide 197
8.2.1	Synthese der geminalen Dibromcyclopropane 197
8.2.1.1	1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (<u>7a</u>) 199
8.2.1.2	1,1-Dibrom-2-methyl-2-phenylcyclopropan (<u>7b</u>) 199
8.2.1.3	1,1-Dibrom-2-methyl- <u>trans</u> -3-phenylcyclopropan (<u>7c</u>) 200
8.2.1.4	1,1-Dibrom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (<u>21</u>) 200
8.2.1.5	1,1-Dibrom-2-(α)-naphthylcyclopropan (<u>24</u>) 201
8.2.1.6	1,1-Dibrom-2,2-spiro-fluorenyl-3-methylcyclopropan (<u>67</u>) 202
8.2.1.7	7,7-Dibrom-dibenzo[a,c]norcaran (<u>76</u>) 203
8.2.2	Stereoselektive α -Alkylierung von 1-Lithio-1-bromcyclopropanen 203
8.2.2.1	r-1-Brom-1-methyl- <u>t</u> -2-phenylcyclopropan (<u>8c-Br</u>) 204
8.2.2.2	r-1-Brom-1-methyl- <u>c</u> -2-phenylcyclopropan (<u>8t-Br</u>) 205
8.2.2.3	r-1-Brom-1-methyl- <u>c</u> -2-methyl- <u>t</u> -2-phenylcyclopropan (<u>9c-Br</u>) 205
8.2.2.4	r-1-Brom-1-methyl- <u>t</u> -2-methyl- <u>c</u> -2-phenylcyclopropan (<u>9t-Br</u>) 206
8.2.2.5	r-1-Brom-1-methyl- <u>c</u> -2-methyl- <u>t</u> -3-phenylcyclopropan (<u>10ct-Br</u>) 206
8.2.2.6	r-1-Brom-1-methyl- <u>t</u> -2-methyl- <u>c</u> -3-phenylcyclopropan (<u>10tt-Br</u>) 207

	Seite
8.2.2.7	r-1-Brom-1-methyl- <u>t</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>25c</u> -Br) 208
8.2.2.8	r-1-Brom-1-methyl- <u>c</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>25t</u> -Br) 209
8.2.2.9	1-Brom-1,2- <u>cis</u> -dimethyl-3,3-diphenylcyclo- propan (<u>74c</u> -Br) 209
8.2.2.10	1-Brom-1,2- <u>cis</u> -dimethyl-3,3-spiro-fluorenyl- cyclopropan (<u>69c</u> -Br) 210
8.2.2.11	1-Brom-1,2- <u>trans</u> -dimethyl-3,3-spiro-fluorenyl- cyclopropan (<u>69t</u> -Br) 211
8.2.3	Stereoselektive Reduktionen von geminalen Dibromcyclopropanen 212
8.2.3.1	<u>trans</u> -1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (<u>22t</u> -Br) 212
8.2.3.2	<u>cis</u> -1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclo- propan (<u>22c</u> -Br) 213
8.2.3.3	<u>exo</u> -7-Brom-dibenzo[a,c]-norcaran (<u>45</u> -exo-Br) 214
8.2.3.4	<u>endo</u> -7-Brom-dibenzo-[a,c]-norcaran (<u>45</u> -endo-Br) 214
8.3	Darstellung der Cyclopropylchloride und -iodide 215
8.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 215
8.3.2	r-1-Chlor-1-methyl- <u>t</u> -2-phenylcyclopropan (<u>8c</u> -Cl) 216
8.3.3	r-1-Chlor-1-methyl- <u>c</u> -2-phenylcyclopropan (<u>8t</u> -Cl) 217
8.3.4	r-1-Iod-1-methyl- <u>t</u> -2-phenylcyclopropan (<u>8c</u> -I) 217
8.3.5	r-1-Iod-1-methyl- <u>c</u> -2-phenylcyclopropan (<u>8t</u> -I) 218
8.3.6	r-1-Chlor-1-methyl- <u>t</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>25c</u> -Cl) 218
8.3.7	r-1-Chlor-1-methyl- <u>c</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>25t</u> -Cl) 218
8.3.8	r-1-Iod-1-methyl- <u>t</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>25c</u> -I) 219
8.3.9	r-1-Iod-1-methyl- <u>c</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>25t</u> -I) 219

	Seite
8.3.10	1-Chlor-1,2- <u>cis</u> -dimethyl-3,3-spiro-fluorenyl- cyclopropan (<u>69c</u> -Cl) 220
8.4	Darstellung optisch aktiver Cyclopropyl- halogenide 221
8.4.1	(+)-1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan (<u>16</u> -Cl) 221
8.4.2	Versuchte Darstellung von (+)-1-Brom-2,2- diphenylcyclopropan (<u>16</u> -Br) 223
8.4.3	(+)-1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan (<u>2</u> -Cl) 225
8.4.4	(+)- und (-)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenyl- cyclopropan (<u>2</u> -Br) 225
8.4.5	(-)-1-Iod-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (<u>2</u> -I) 226
8.4.6	(+)-1-Chlor-1-methyl-2,2-spiro-fluorenyl- cyclopropan (<u>27</u> -Cl) 226
8.4.7	(+)- und (-)-1-Brom-1-methyl-2,2-spiro- fluorenylcyclopropan (<u>27</u> -Br) 227
8.4.8	(+)-1-Iod-1-methyl-2,2-spiro-fluorenyl- cyclopropan (<u>27</u> -I) 231
8.4.9	(+)-r-1-Brom-1-methyl- <u>g</u> -2-(α)-naphthyl- cyclopropan (<u>25t</u> -Br) 232
8.4.10	Zurückgewinnung der optisch aktiven Basen 236
8.5	Darstellung racemischer Cyclopropankohlen- wasserstoffe 236
8.5.1	<u>cis</u> -1-Methyl-2-phenylcyclopropan (<u>11c</u>) 237
8.5.2	<u>trans</u> -1-Methyl-2-phenylcyclopropan (<u>11t</u>) 237
8.5.3	<u>trans</u> -1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (<u>12c</u>) 238
8.5.4	<u>cis</u> -1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (<u>12t</u>) 238
8.5.5	1,2- <u>trans</u> -Dimethyl-3-phenylcyclopropan (<u>13ct</u>) 238
8.5.6	<u>cis</u> -1,2-Dimethyl- <u>cis</u> -3-phenylcyclopropan (<u>13cc</u>) 240
8.5.7	<u>cis</u> -1,2-Dimethyl- <u>trans</u> -3-phenylcyclopropan (<u>13tt</u>) 240
8.5.8	<u>cis</u> -1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (<u>26c</u>) und r-1-Deutero-1-methyl- <u>t</u> -2-(α)-naphthylcyclo- propan ([1-D ₁]- <u>26c</u>) 241

Seite

8.5.9	<u>trans</u> -1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (<u>26t</u>) und r-1-Deutero-1-methyl- <u>c</u> -2-(α)-naphthyl- cyclopropan ([1-D ₁]- <u>26t</u>)	242
8.5.10	(+)-1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (<u>3</u>)	243
8.5.11	1,2-Dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (<u>75</u>)	243
8.5.12	<u>cis</u> -1,2-Dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclo- propan (<u>65c</u>)	244
8.5.13	<u>trans</u> -1,2-Dimethyl-3,3-spiro-fluorenyl- cyclopropan (<u>65t</u>)	244
8.5.14	Dibenzo[a,c]-norcaran (<u>48</u>)	245
8.6	Darstellung optisch aktiver Cyclopropan- kohlenwasserstoffe	245
8.6.1	(-)-1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (<u>3</u>) und (-)-1-Deutero-1-methyl-2,2-diphenyl- cyclopropan ([1-D ₁]- <u>3</u>)	245
8.6.2	(+)-1-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (<u>28</u>) und 1-Deutero-1-methyl-2,2-spiro- fluorenylcyclopropan ([1-D ₁]- <u>28</u>)	246
8.6.3	(+)- <u>trans</u> -1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclo- propan (<u>26t</u>) und r-1-Deutero-1-methyl- <u>c</u> -2- (α)-naphthylcyclopropan ([1-D ₁]- <u>26t</u>)	252
8.7	Carboxylierung optisch aktiver Cyclopropyl- lithiumverbindungen	253
8.8	Darstellung weiterer Ausgangs- und Vergleichs- substanzen	254
8.8.1	9-n-Propylfluoren (<u>29</u>)	254
8.8.2	9-Isopropylidenfluoren (<u>33</u>)	255
8.8.3	9-Isopropylfluoren (<u>30</u>)	255
8.8.4	1,1-Diphenylbutan (<u>54</u>)	255
8.8.5	1,1-Diphenyl-2-methylpropan (<u>55</u>)	256
8.8.6	Isobutylbenzol (<u>51</u>)	256
8.8.7	1-Isobutyl-naphthalin (<u>42</u>) und [2-D ₁]-1- Isobutyl-naphthalin ([2-D ₁]- <u>42</u>)	257

	Seite
8.8.8 n-Butylnaphthalin (<u>41</u>)	258
8.8.9 2-Methyl-1-phenylbutan (<u>58</u>)	258
8.8.10 2-Phenylpentan (<u>61</u>)	259
8.8.11 3-Phenylhexan (<u>57</u>)	259
8.8.12 2-Methyl-3-phenylpentan (<u>62</u>)	260
8.8.13 4-Methyl-3-phenylhexan (<u>59</u>)	260
8.8.14 9-Methylphenantren (<u>49</u>)	261
8.8.15 9,9-Dimethylfluoren (<u>80</u>)	261
8.8.16 9-(1-Methyl-1-propenyl)-fluoren (<u>72</u>)	262
8.8.17 9-Butyl-9-(1-Methyl-1-propenyl)-fluoren (<u>73</u>)	263
8.8.18 <u>cis</u> - und <u>trans</u> -2,2-Diphenyl-3-methylcyclo- propancarbonsäure (<u>23c,t</u>)	264
8.9 Umsetzungen von Cyclopropylhalogeniden mit Elektronendonatoren	264
8.9.1 <u>8</u> -Hal und Alkalimetallnaphthalide bzw. Alkalimetalle	265
8.9.2 <u>9</u> -Br und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall	267
8.9.3 <u>10</u> -Br und Lithiumnaphthalid oder Lithiummetall	268
8.9.4 (+)- <u>16</u> -Cl und Lithiumnaphthalid	268
8.9.5 <u>22</u> -Br und Lithiumnaphthalid	268
8.9.6 Optisch aktives <u>2</u> -Hal und Naphthalide (mit Verdünnungsexperimenten)	269
8.9.7 Optisch aktives <u>27</u> -Hal und Naphthalide (mit Verdünnungsexperimenten)	271
8.9.8 <u>25</u> -Hal und Alkalimetallnaphthalide sowie Lithiummetalle	275
8.9.9 <u>69c</u> -Hal und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall	277
8.9.10 <u>74c</u> -Br und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall	278
8.10 Umsetzungen von Cyclopropyllithiumverbindun- gen mit Elektronendonatoren	279
8.10.1 Die Lebensdauer von <u>8c</u> -Li in Tetrahydrofuran	279

	Seite
8.10.2	Optisch aktives <u>2</u> -Li und Lithiumnaphthalid 280
8.10.3	Optisch aktives <u>27</u> -Li und Lithiumnaphthalid 280
8.10.4	<u>22</u> -Li und Lithiummetall sowie Lithium- naphthalid 281
8.10.5	<u>25</u> -Li und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall 282
8.10.6	<u>45</u> -Li und Lithium- bzw. Kaliummetall 283
8.10.7	Versuche zur Isomerisierung von <u>8</u> -, <u>9</u> - und <u>10</u> -Li mit Lithiumnaphthalid, bzw. Lithiummetall 284
8.10.8	<u>5c</u> -Li und Lithiummetall bei - 20 °C 285
8.11	Umsetzungen von Cyclopropankohlenwasser- stoffen mit Elektronendonatoren in homogener Phase 286
8.11.1	Daten zur Kinetik der Isomerisierung von [1-D ₁]- <u>26</u> mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran 286
8.11.2	Daten zur Kinetik der Isomerisierung von <u>11c</u> mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran 293
8.11.3	Versuch der Isomerisierung von <u>12</u> mit Kalium- naphthalid 298
8.11.4	<u>13ct</u> und Kaliumnaphthalid 299
8.11.5	Kontrollversuche mit (+)- <u>3</u> und Alkalimetall- naphthaliden 299
8.11.6	Optisch aktives <u>28</u> und Alkalimetallnaphthalide 300
8.11.7	Radikalische Kopplungsprodukte bei der Um- setzung von <u>26</u> und <u>28</u> mit Naphthaliden 301
8.12	Umsetzungen von Cyclopropankohlenwasserstoffen mit starken Basen 303
8.12.1	<u>13</u> und Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid 303
8.12.2	Versuche, <u>11c</u> mit Basen in Tetrahydrofuran zu isomerisieren 304

		Seite
8.13	Umsetzungen von Cyclopropankohlenwasserstoffen mit Elektronendonatoren in heterogener Phase	304
8.13.1	<u>13</u> und flüssige Kalium-Natrium-Legierung in Tetrahydro-, [D_8]-Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran: Isomerisierung, Dimerisierung, Reduktion und Ethylenaddition	304
8.13.2	<u>$58^{80}K$</u> und Olefine in 2-Methyltetrahydrofuran	309
8.13.3	<u>12</u> und Alkalimetalle sowie Kalium-Natrium-Legierung	310
8.13.4	<u>11</u> und Alkalimetalle sowie Kalium-Natrium-Legierungen	311
8.13.5	Temperatureinfluß auf die Isomerisierung von Monophenylcyclopropanen mit NaK-Legierung in THF am Beispiel von <u>11c</u>	313
8.13.6	Optisch aktives <u>3</u> und NaK-Legierung	313
8.13.7	Optisch aktives <u>28</u> und Alkalimetalle	314
8.14	Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropyllithiumverbindungen in Abwesenheit von Elektronendonatoren	315
8.14.1	<u>69c</u> -Hal und Butyllithium	315
8.15	Thermolyse von <u>68</u> in Dekalin	316
8.16	Photochemische Racemisierung von (+)- <u>28</u>	317
8.17	Sahnegeschnetztes "Anita"	318
9.	<u>Zusammenfassung</u>	319
10.	<u>Literaturverzeichnis</u>	325

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Allgemeiner Überblick

Elektronentransferreaktionen (ET-Reaktionen) auf organische Moleküle stoßen seit Beginn dieses Jahrhunderts auf das Interesse der Chemiker.¹⁾ Die Bildung von Grignardverbindungen zählt ebenso dazu wie die Umsetzung von aromatischen Radikalanionen mit Alkylhalogeniden. Dabei sind die mechanistischen Möglichkeiten in Abhängigkeit von Lösungsmittel-, Ionenpaar- und Temperatureffekten derart komplex, daß wesentliche Fragen trotz zunehmender Erkenntnisse ungelöst blieben, bzw. sich ständig neue Probleme eröffneten.

Grundsätzlich unterschieden werden muß zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen.

Als Elektronenüberträger in homogener Phase eignen sich die Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe in etherischen Lösungsmitteln mit Lithium, Natrium oder Kalium als Gegenion, während sich in heterogener Phase die Alkalimetalle oder Magnesium anbieten. Darüber hinaus erwies sich flüssige Kalium-Natriumlegierung im Rahmen dieser Arbeit als effizienter Elektronendonator.

1.1.1 Elektronentransfer in homogener Phase

Trotz intensiver Bemühungen ist der eindeutige Verlauf der Umsetzung von Alkyl-,^{2,3)} Vinyl-⁴⁾ und Phenylhalogeniden⁵⁾ mit Alkalimetallnaphthaliden* bis heute ungeklärt. Diskutiert wird sowohl ein Radikal- als auch ein Radikalanionmechanismus. Beim Radikalmechanismus besteht der Primärschritt aus einem dissozia-

* Radikalanionen des Naphthalin mit den jeweiligen Gegenionen. Die IUPAC Bezeichnung für Natriumnaphthalid (Na^+N^-) lautet "Natrium Dihydranaphtylid".

tiven Elektronentransfer (DET) mit synchroner Spaltung der Kohlenstoffhalogenbindung^{2a,41)} unter Bildung freier Radikale, während beim Radikalanionmechanismus durch assoziativen Elektronentransfer (AET) ein Kohlenstoffhalogen-Radikalanion ($R-Hal^{\ominus M^{\oplus}}$) endlicher Lebensdauer auftritt, das seinerseits von einem weiteren Elektron direkt, d. h. ohne Bildung einer freien Radikalstufe, zum Carbanion reduziert wird.

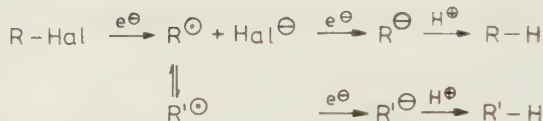
AET*



Stereochemische Konsequenzen

Retention der Konfiguration

DET



(partielle) Isomerisierung

(Racemisierung, Umlagerung)

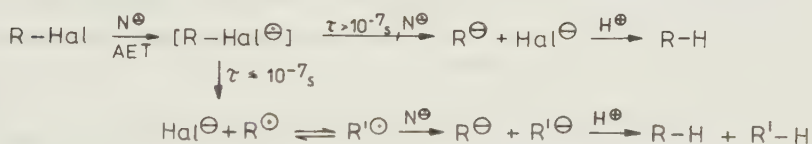
Schema 1a: Alternative Mechanismen der ET-Reaktion auf R-Hal

Beide Möglichkeiten wurden durch Verwendung von Alkylhalogeniden, die auf der Radikalstufe charakteristische Umlagerungen eingehen ($R^{\ominus} \rightleftharpoons R'^{\ominus}$), überprüft.^{2,3)} Dabei war es relativ leicht, radikalische Zwischenstufen aufzuspüren. Das Radikalanion $R-Hal^{\ominus M^{\oplus}}$ entzog sich jedoch hartnäckig dem Nachweis. Wie die folgende Überlegung zeigt, ist dies jedoch kein Beweis für dessen Nicht-Existenz: Die typischen Schwingungsfrequenzen für organische Moleküle belaufen sich auf 10^{13} s^{-1} . Wentrup⁶⁾ definiert als reaktive Zwischenstufe ein Molekül, das vor seinem Zerfall mindestens 10 Normalschwingungen ausführen kann und demnach eine Lebensdauer von $\geq 10^{-12} \text{ s}$ aufweist. Nun ist die Geschwindigkeit von einigen ET-Reaktionen bekannt. Dorfman⁷⁾ konnte durch Pulsradiolysestudien für die Elektronenübertragung von freiem Naphthalinradikalanion auf n-Butylbromid in Tetrahydrofuran eine

* Gegenionen ($M^{\oplus}$) wurden bei Zeichnungen und Schemata der Übersichtlichkeit halber soweit wie möglich weggelassen.

Reaktionskonstante $k = 3.3 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermitteln. Für Natriumnaphthalid, das im selben Solvens Kontaktionenpaare bildet, ergab sich $k = 4 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Lithiumnaphthalid liegt in Tetrahydrofuran als solvens-getrenntes Ionenpaar⁸⁾ vor, so daß der k -Wert dazwischen liegen dürfte.

Stellt man nun in Rechnung, daß die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung von Naphthalid auf Kohlenstoffhalogenradikalanionen $\text{R-Hal}^{\oplus} \text{M}^{\oplus}$ sicher nicht größer sein kann als auf das Halogenid selbst, so muß die Radikalanionzwischenstufe vor der Abfangreaktion durch weiteres Naphthalid mindestens 10^6 Schwingungen ausführen, was einer Lebensdauer von $\geq 10^{-7} \text{ s}$ entspricht. Bei einer geringeren Lebensdauer zerfällt $\text{R-Hal}^{\oplus} \text{M}^{\oplus}$ jedoch thermisch vor der Abfangreaktion und das stereochemische Ergebnis entspricht trotz AET-Mechanismus demjenigen einer DET-Reaktion.



Schema 1b: Auswirkung der Lebensdauer von $\text{R-Hal}^{\oplus} \text{M}^{\oplus}$ bei der Reduktion von R-Hal mit Elektronendonatoren auf die Produktverteilung.

Durch Radiolyse von Chloro- bzw. Bromoform in Cyclohexan konnten Infelta und Schuler⁹⁾ experimentell die Lebensdauer der entsprechenden Radikalanionen auf $3 \cdot 10^{-8}$ bzw. $3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ bestimmen, während Thomas¹⁰⁾ zeigte, daß die Lebensdauer der Jodverbindung in wässriger Lösung $< 10^{-7} \text{ s}$ beträgt.

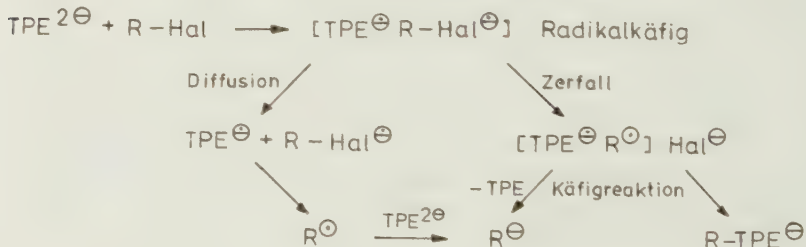
Salem¹¹⁾ kam durch ab-initio-Rechnungen für das Radikalanion von Methylchlorid in wässriger Lösung zu einer Lebensdauer von 10^{-8} bis maximal $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ (!).

Von großem Interesse sind die jüngst erschienenen neuesten Arbeiten von Neta und Behar¹²⁾, die intramolekularen Elektronentransfer an durch Pulsradiolyse erzeugten Radikalanionen von Nitrobenzylhalogeniden,^{12a)} Halogenacetophenonen^{12b)} und Halogen-

benzonitrilen^{12c)} erstmals spektroskopisch nachweisen konnten. Sie fanden eine Halogenabhängigkeit der Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers, die sie mit der unterschiedlichen Lebensdauer der C-Hal[•] Radikalanionen interpretierten. Die relativen Stabilitäten in der Reihe Cl : Br : I betrugen 140 : 40 : 1; sie wurden auf die in der gleichen Richtung abnehmenden Stabilitäten der C-Hal-Bindung zurückgeführt und gelten nur bei Abwesenheit von Gegenionen M[•]!

Whitesides¹³⁾ untersuchte die Kinetik der Reaktion von Alkylbromiden (R-Br) mit Magnesium und verglich die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $\lg k_{R-Br} / \lg k_{C_2H_5Br}$ mit denen der elektrochemischen Reaktion bzw. der Tri-n-butylzinnhydrid-Reduktion (Radikal-Mechanismus). Dabei korrelierte die Grignardreaktion wesentlich besser mit der elektrochemischen als mit der Zinnhydrid-Reduktion. Als Primärschritt bei der Synthese von Alkylmagnesiumbromiden wurde deshalb ein durch Ein-Elektronen-Übertragung (SET) entstandenes Halogenradikalanion $R-Br^{\ominus}M^{\oplus}$ formuliert.

Einen weiteren Hinweis auf die Existenz von $R-Hal^{\ominus}M^{\oplus}$ -Ionen erhielten Garst und Mitarbeiter¹⁴⁾ bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Dinatriumtetraphenylethylen (TPE^{2•}, 2Na[•]). Die starke Halogenabhängigkeit der Produktverteilung legte den Schluß nahe, daß neben den Radikalen R[•] als weitere Zwischenstufen die Radikalanionen $R-Hal^{\ominus}Na^{\oplus}$ vorliegen, für die eine Lebensdauer von ca. 10⁻¹⁰ s abgeschätzt wurde.

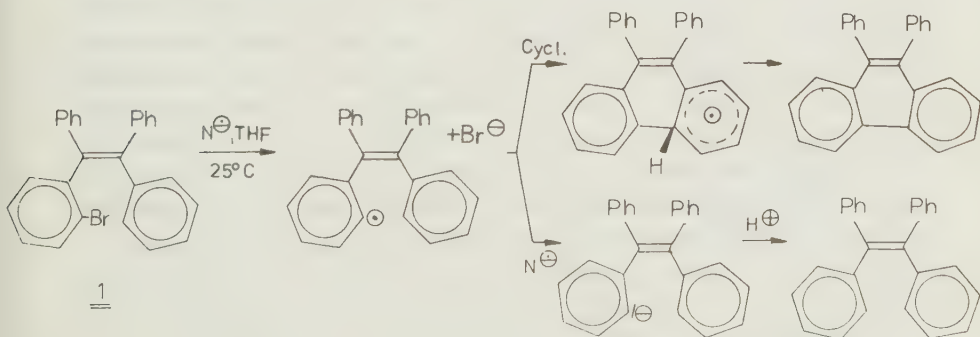


Die Reaktion von TPE^{2•}, 2Na[•] mit R-Hal führt primär zu einem Käfig-Radikalpaar $[TPE^{\ominus} R-Hal^{\ominus}]2Na^{\oplus}$, das auf zweierlei Weise

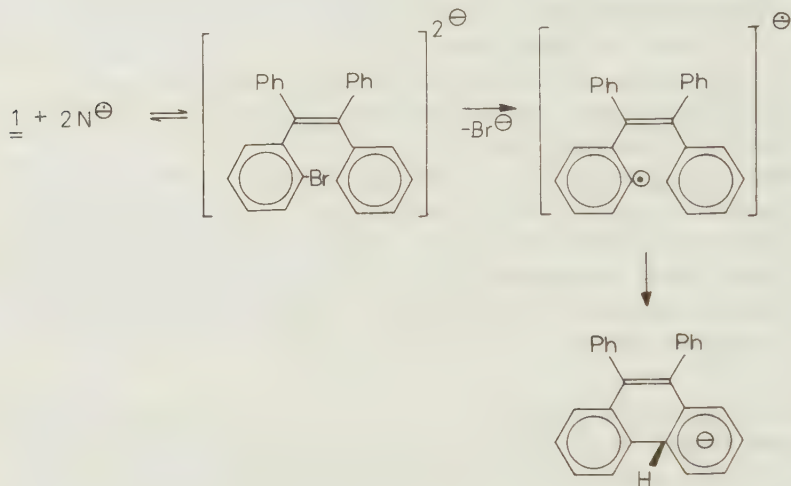
weiterreagieren kann: Besitzt $R\text{-Hal}^{\oplus}\text{Na}^{\oplus}$ eine Lebensdauer $> 10^{-10}$ s, so gelingt es ihm aufgrund der Diffusion vor seinem Zerfall in $R^{\ominus}$ und $\text{Na}^{\oplus}\text{Hal}^{\ominus}$ aus dem Käfig zu entkommen und $R^{\ominus}$ wird dann außerhalb durch SET in das Anion $R^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ überführt. Ist die Lebensdauer jedoch $< 10^{-10}$ s, so wird der Zerfall bereits innerhalb des Lösungsmittelkäfigs stattfinden, wobei $R^{\ominus}$ einerseits $\text{TPE}^{\oplus}\text{Na}^{\oplus}$ alkylieren, andererseits von diesem zu $R^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ reduziert werden kann. Das Verhältnis von Alkylierung und Reduktion in Abhängigkeit vom Halogen zeigte nun, daß einem Großteil der Radikalanionen $R\text{-Hal}^{\oplus}\text{Na}^{\oplus}$ die Flucht aus dem Käfig gelang, die Lebensdauer mit hin $\geq 10^{-10}$ s betragen muß.

5-Hexenylhalogenide, die auf der Radikalstufe,^{2,14-16)} nicht aber als Anionen¹⁷⁾ cyclisieren können, zeigten bei der Reduktion mit Natriumnaphthalid zwar zwischen 7 und 20 % Cyclopentanderivate, aber im Gegensatz zur $\text{TPE}^{2\oplus}$ -Reaktion keine signifikante Halogenabhängigkeit,¹⁸⁾ die für den Nachweis von $R\text{-Hal}^{\oplus}\text{Na}^{\oplus}$ unerlässlich gewesen wäre.

Als abschließendes Beispiel sei eine Arbeit von Quirk und Murphy¹⁹⁾ angeführt, die die $R\text{-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ -Problematik noch einmal in typischer Weise dokumentiert. Die Umsetzung von 1-(2-Bromphenyl)-1,2,2-triphenylethylen (1) mit Lithium- und Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran zeigte keine signifikante Abhängigkeit der Produktverteilung von der Naphthalidkonzentration und der Zugaberichtung,⁵⁾ was sich nicht mit einem ausschließlichen Radikalmechanismus (DET) vereinbaren läßt.



Der Anteil an Cyclisierungsprodukt wuchs, unabhängig von der Zugaberichtung, mit steigender Naphthalidkonzentration. Diesem experimentellen Befund wird am ehesten die Annahme der Existenz einer halogenhaltigen Dianionzwischenstufe* gerecht, die abschließlich Cyclisierungsprodukt liefert.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß trotz eleganter Versuche besonders von Garst¹⁴⁾ der direkte Nachweis von $R-Hal^{\ominus}M^{\oplus}$ bisher noch nicht erbracht werden konnte. Dies gelang nur auf radiolytischem Wege, d. h. für $R-Hal^{\ominus}$ ohne Gegenion.^{9,10,12)} Die beobachtete Stabilitätsreihenfolge betrug $R-Cl^{\ominus} > R-Br^{\ominus} > R-I^{\ominus}$. Bei der Reduktion von $R-Hal$ mit aromatischen Radikalanionen treten jedoch immer Ionenpaare $R-Hal^{\ominus}M^{\oplus}$ auf, über deren Lebensdauer und Verhalten die Radiolyseexperimente keinen Aufschluß geben können. Das Problem des direkten Nachweises von $R-Hal^{\ominus}M^{\oplus}$ bleibt daher weiterhin ungelöst. Es braucht nicht extra erwähnt zu werden, daß die relativen Zerfallsgeschwindigkeiten von $R-Hal^{\ominus}$ und $R-Hal^{\ominus}M^{\oplus}$ völlig verschieden sein können.

* Tetraphenylethylen-Radikalanionen disproportionieren sehr schnell zu den Dianionen ($TPE^{2\ominus}/TPE^{\ominus} \approx 400$ bei $20^{\circ}C$)^{20,21)}

1.1.2 Elektronentransfer in heterogener Phase

Als Elektronendonatoren dienen unedle Metalle wie Magnesium, Lithium, Natrium, Kalium oder auch flüssige Kalium-Natriumlegierungen in etherischen Lösungsmitteln.

Die Umsetzungen mit 2-Halogen-2-butenen²²⁾ sowie mit Propenyl-^{23,24)} und Cyclopropylhalogeniden^{25,26,27)} führten meist zu mehr oder weniger Retention. So konnte Walborsky^{26,27)} bei der Reduktion der optisch aktiven 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropane (2-Hal) mit Lithium in Tetrahydrofuran eine Halogenabhängigkeit feststellen, wobei die Retention der Konfiguration in der Reihe Cl : Br : I mit 67 : 43 : 36 % abnahm.



Alle diese Untersuchungen sind jedoch mit einem entscheidenden Nachteil behaftet: Der Einfluß von Oberflächeneffekten auf die Produktverteilung steht einer eindeutigen mechanistischen Interpretation entgegen. Außerdem genügen oft schon Spuren von Natrium oder Kalium im Lithiummetall, um größere prozentuale Änderungen im Produktgemisch zu verursachen.

Die mechanistischen Vorschläge haben somit nur Modellcharakter und basieren mehr oder weniger auf Spekulation.^{24b)} Gesichert ist lediglich das intermediäre Auftreten von radikalischen Zwischenstufen, die sich insbesondere durch Isomerisierungen bei der Reduktion von Cyclopropylhalogeniden nachweisen lassen.^{27,28)}

1.2 Zum Nachweis von R-Hal[⊖]M[⊕]

Nach den bisherigen Ausführungen erscheint es vernünftig, für die Lebensdauer von Kohlenstoffhalogen-Radikalanionen Werte zwischen 10^{-7} und 10^{-10} s zu erwarten. Die Geschwindigkeit für den bimolekularen Elektronentransfer von Naphthalin-Radikalanionen auf R-Hal[⊖]M[⊕] ist nicht bekannt, sie dürfte aber die Werte für R-Hal nicht übersteigen, die im Bereich von 10^5 (Kontaktionenpaar) bis maximal $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (freies Ion)⁷⁾ liegen. Auch Optimisten kann somit ein Vergleich dieser Daten kaum hoffen lassen, jemals in die Lage zu kommen, R-Hal[⊖]M[⊕] durch bimolekularen Elektronentransfer abfangen zu können. Eine Lösung dieses Problems wäre auf zweierlei Weise zu erreichen:

- a) Stabilisierung von R-Hal[⊖]M[⊕] durch geeignete organische Reste (R),
- b) Erhöhung der Abfanggeschwindigkeit von R-Hal[⊖]M[⊕].

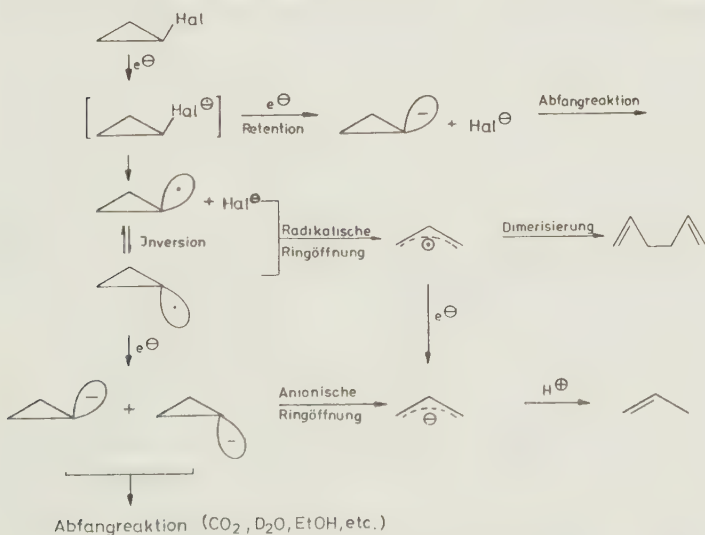
Die zweite Möglichkeit scheint von vornherein auszuschneiden, da für die ET-Reaktion eine Geschwindigkeit im Diffusionsbereich gefordert werden muß, die schnellste gemessene ET-Reaktion (ohne Gegenion!) aber rund 300 mal langsamer verläuft.⁷⁾

Bleibt eine Variation des organischen Restes R, der neben einer Stabilisierung von R-Hal[⊖]M[⊕] als weitere Voraussetzung die gute Unterscheidbarkeit zwischen Radikal- und Anion-Stufe mitbringen muß. Eine Stabilisierung sollte, wenn überhaupt, nur durch Delokalisierung des zusätzlichen Elektrons über ein π -System erreichbar sein. Als Modellsubstanzen bieten sich Vinyl- und Cyclopropylhalogenide an, die als entscheidenden weiteren Vorteil sowohl konfigurationsstabile Anionen, als auch gegen Inversion extrem labile Radikale aufweisen. Das Kriterium für die Beurteilung des Reaktionsablaufes stellt dann der relativ einfache Vergleich der Stereochemie von Ausgangs- und Endprodukten dar und komplizierte Umlagerungs- oder Kopplungsreaktionen auf der Radikalstufe fallen weg.

Beide Wege wurden in unserem Laboratorium beschriftet. Die Ergebnisse für Vinylhalogenide sind der Dissertation von U. Fährmann²⁹⁾ zu entnehmen. Hier soll von Untersuchungen bei Cyclopropylhalogeniden die Rede sein.

1.2.1 Das Cyclopropylsystem als organischer Rest R

Das Cyclopropylsystem hat, wie eingangs erwähnt, einen besonderen Vorzug, der es geradezu für die Untersuchung der Elektronentransfer-Reaktionen auf die R-Hal-Bindung prädestiniert: Das pyramidale Radikal invertiert außerordentlich rasch ($k_{\text{inv}} \sim 10^8$ bis 10^{10} s^{-1}),³⁰⁾ während das ebenfalls pyramidale Anion konfigurationsstabil ist,²⁶⁾ wenn es nicht gerade an C-1 einen Akzeptor-Substituenten trägt.³¹⁾ Mit $R = \text{Cyclopropyl (Cp)}$ sind für R-Hal mit Elektronendonatoren prinzipiell folgende Reaktionen möglich:



Schema 2: Potentielle Reaktionswege bei der Umsetzung von Cyclopropylhalogeniden mit Elektronendonatoren.

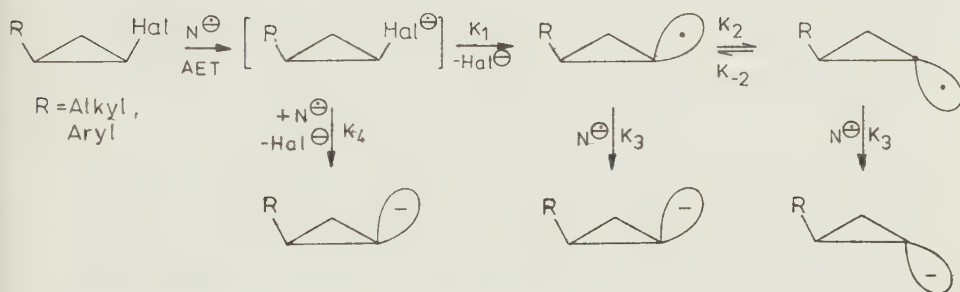
Da Cyclopropylradikale jedoch reaktiver sind als Chloratome,³²⁾ finden radikalische Ringöffnungen in Lösung, trotz starker thermodynamischer Begünstigung,³³⁾ nur bei spezifischer Substitution statt.³⁴⁾ Wir müssen deshalb nur mit Inversion, H-Abstraktion vom Lösungsmittel bzw., da Elektronendonatoren sehr wirksame Radikalfänger sind,^{2a,16)} mit Reduktion zum Anion rechnen.

Cyclopropylanionen ihrerseits öffnen ebenfalls nur in Ausnahmefällen den Ring,^{35,36)} so daß bei der Reduktion von Cyclopropylhalogeniden mit aromatischen Radikalanionen im wesentlichen nur stereoisomere Cyclopropylanionen resultieren sollten, die in geeigneter Weise abgefangen werden könnten.

Zu diskutieren sind drei Möglichkeiten:

- a) Entspricht die Lebensdauer der Halogen-cyclopropylradikalanionen $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ den bereits diskutierten Alkylradikalanionen $\text{R-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$, so ergibt sich ein Verhältnis der Geschwindigkeiten von $\text{Cp}^{\oplus}$ -Inversion, $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ -Zerfall und bimolekularem Elektronentransfer von Naphthalid auf $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ von etwa 1000 : 100 : 1, was besagt, daß alle freien Cyclopropylradikale äquilibrieren, bevor sie zu den Anionen reduziert werden können. Andererseits zerfallen 99 von 100 $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ bevor der zweite Elektronentransfer durch Naphthalid erfolgt. Das stereochemische Ergebnis muß ein Gleichgewichtsgemisch von Cyclopropanen ohne Halogenabhängigkeit sein.
- b) Existiert eine stark verlangsamte Radikalinversion ($k_{\text{inv}} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$), so kann das Radikalanion $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ zwar schnell zerfallen, der Elektronentransfer auf das Cyclopropylradikal wird jedoch erfolgreich mit dessen Inversion konkurrieren. Das stereochemische Ergebnis wäre eine mehr oder weniger ausgeprägte Retention der Konfiguration ohne Halogenabhängigkeit.
- c) Die Lebensdauer von $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ kommt in den Bereich der Geschwindigkeit des bimolekularen Elektronentransfers von Naphthalid auf $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ ($> 10^{-6} \text{ s}$). In diesem Fall tritt eine Konkurrenz zwischen $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ -Zerfall und -Abfangreaktion zum Anion $\text{Cp}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ ein. Das stereochemische Ergebnis wäre eine

(partielle) Retention der Konfiguration mit Halogenabhängig-
keit.



Schema 3: Allgemeine Reaktionsfolge bei der Umsetzung von
Cyclopropylhalogeniden mit Naphthaliden.

- a) Gleichgewichtsgemisch $(k_1 \gg k_4, k_2 \gg k_3)$
 b) Retention ohne Halogenabhängigkeit $(k_1 \gg k_4, k_2 \approx k_3)$
 c) Retention mit Halogenabhängigkeit $(k_4 \approx k_1)$

1.2.2 Erste Untersuchungen an Cyclopropylhalogeniden

Jacobus und Pensak³⁷⁾ setzten das optisch aktive Bromid 2-Br mit Natriumnaphthalid ($\text{Na}^\oplus \text{N}^\ominus$) in Dimethoxyethan (DME) um und isolierten das Cyclopropan 3 mit 29 % Retention der Konfiguration.

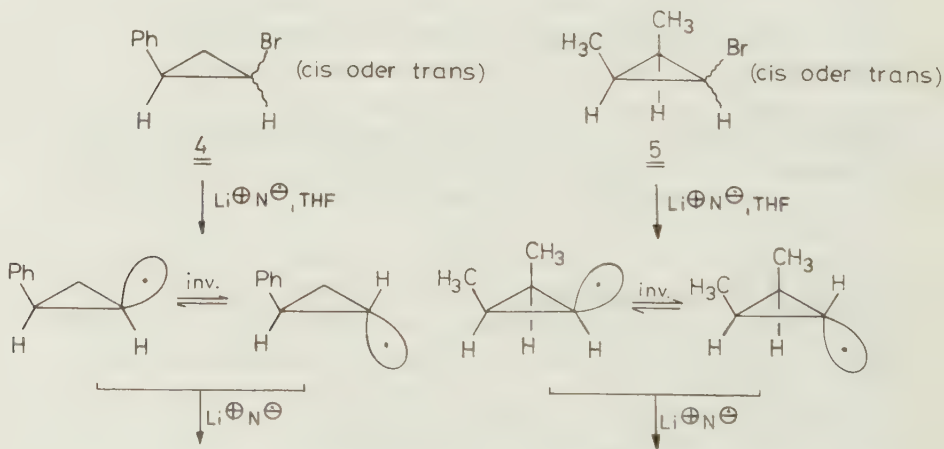


Dieses Ergebnis wurde damit erklärt, daß die Elektronenübertragung auf das entsprechende Cyclopropylradikal erfolgreich mit dessen Inversion konkurrierte.

D. R. Schneider,³⁸⁾ aus unserem Arbeitskreis, untersuchte an Halogeniden des Typs 2 eine mögliche Halogenabhängigkeit sowie Gegenion- und Lösungsmittelleffekte; ferner interessierten ihn Einflüsse der Zugabemengen und -richtungen verschiedener Alkalimetallnaphthalide. Er setzte weiterhin die cis/trans-isomeren sekundären Cyclopropylbromide 1-Brom-2-phenylcyclopropan(4c,4t) und 1-Brom-cis-2,3-dimethylcyclopropan (5cc,5tt) mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran um.

Protonierung (bzw. Carboxylierung bei den sekundären Anionen) ergab nur bei 2 partielle Retention der Konfiguration mit einer starken Abhängigkeit vom austretenden Halogen, während bei 4 und 5 sowohl vom cis- als auch vom trans-Isomeren ausgehend stets eine identische Produktverteilung resultierte, die sich nur vom intermediär auftretenden Gleichgewichtsgemisch der Cyclopropylradikale ableiten konnte. Eine halogenhaltige Zwischenstufe war somit bei der Reduktion von 4 und 5 mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran nicht nachweisbar.

Die Ergebnisse der Umsetzungen von 2-Hal sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.



Abfangreaktion (Gleichgewichtsgemisch) Abfangreaktion (Gleichgewichtsgemisch)

Tab. 1: % Retention der Konfiguration von 3 bezogen auf $[\alpha]_{546} = 150.65^\circ$ für optisch reines 3; ²⁶⁾ "normal" = 2-Br vorgelegt; "invers" = Naphthalid vorgelegt.

Gegenion	"normal"	"invers"
Li [⊕]	29.6 ^{a)}	0.0
Na [⊕]	48.9	21.2
K [⊕]	53.2	53.5

a) 29.6 % nur bei Unterschuß an Lithiumnaphthalid (≤ 1 Äquiv.)

Tab. 2: % Retention der Konfiguration von 3 bei der Reduktion von 2-Hal mit Kaliumnaphthalid

Hal	ohne Kronenether	mit Kronenether ^{a)}
Cl	2.9	0.0
Br	52.8	6.5
I	41.0	18.4

a) Dicyclohexyl-18-Krone-6: Diese Spalte gibt die Verhältnisse für solvens-getrennte Ionenpaare wieder.³⁹⁾

Allein die Halogenabhängigkeit der Retention der Konfiguration zeigt bereits die Fehlinterpretation von Jacobus und Pensak.³⁷⁾ Sie stellt ein eindeutiges kinetisches Kriterium für die Existenz von Cp-Hal^{⊕M[⊕]} dar. Die beobachtete Retention konnte also nicht ausschließlich auf einer erfolgreichen Konkurrenz zwischen Inversion des tertiären Cyclopropylradikals und bimolekularem Elektronentransfer auf dieses Radikal durch Naphthalid beruhen.

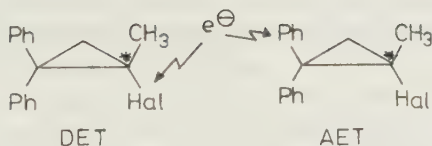
1.2.3 Konkurrenz zwischen Elektronentransfer und Radikal-inversion

Primäre Alkylradikale werden von Natriumnaphthalid in Dimethoxyethan, das solvens-getrennte Ionenpaare bildet,⁸⁾ mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 1.6 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgefangen.⁴⁰⁾ Dieser k-Wert sollte für Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran und Cyclopropylradikale nicht wesentlich kleiner sein. Damit folgt für die Inversionsfrequenz der sekundären Cyclopropylradikale von 4 und 5 in guter Übereinstimmung mit den ESR-spektroskopischen Untersuchungen von Fessenden und Schuler^{30a)} ein k-Wert, der etwa 10mal so groß sein muß wie die Abfangreaktion, mithin $> 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

1.2.4 Dissoziativer und/oder assoziativer Elektronentransfer: Die Struktur der Zwischenstufe

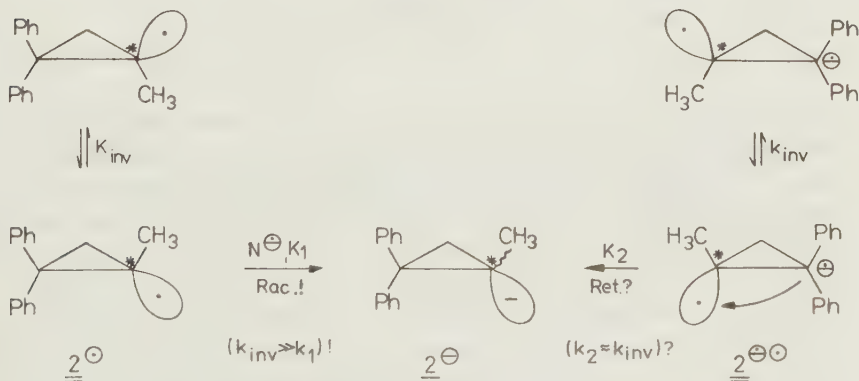
Die beobachtete Halogenabhängigkeit der Retention der Konfiguration bei der Reduktion von 2-Hal mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran ließ sich nicht mit den in der Literatur diskutierten Mechanismen vereinbaren,^{2a,41)} für die als Primärschritt die Aufnahme eines Elektrons in ein antibindendes C-Hal-Orbital oder in ein unbesetztes Halogenorbital postuliert wurde, eine Reaktion, die aufgrund der Ladungslokalisierung zu dissoziativem Elektronentransfer (DET) führen muß.

Angesichts der Notwendigkeit einer Interpretation seiner experimentellen Ergebnisse und der Anwesenheit eines diphenylsubstituierten Cyclopropanringes diskutierte D. R. Schneider³⁸⁾ die Aufnahme eines Elektrons in das LUMO des Diphenylcyclopropylteils von 2 unter assoziativem Elektronentransfer (AET) als Primärschritt der Reaktion.



Bei der Übertragung eines weiteren Elektrons wird bei DET das primär gebildete Cyclopropylradikal $\underline{\underline{2}}^\bullet$ in das konfigurationsstabile Anion $\underline{\underline{2}}^\ominus$ überführt, wobei bis zum Zeitpunkt der Zweitelektronenübertragung Racemisierung durch Inversion stattgefunden haben muß.

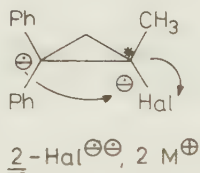
Bei AET in den Diphenylteil des Moleküls könnte die C-Hal-Bindung durch ein weiteres Elektron ganz normal unter Ausbildung des Radikal-Radikalanions $\underline{\underline{2}}^{\bullet\ominus}$ gespalten werden. Das Elektron im Diphenylcyclopropylteil, das nur wenige Ångström vom Radikalzentrum entfernt wäre, sollte dann in einer schnellen intramolekularen Reaktion das Radikal unter zumindest partieller Retention zum Anion reduzieren.



Eine intramolekulare, nicht diffusionskontrollierte Radikalabfangreaktion ist mit Sicherheit wesentlich schneller als die bimolekulare Reaktion mit Naphthalid und kann daher eher erfolgreich mit der Radikalinversion konkurrieren. Die Halogenabhängigkeit der Retention bleibt bei dieser Interpretation jedoch unberücksichtigt.

Vom intramolekularen Radikalabfang ist es aber nur ein kleiner Schritt zum intramolekularen Abfang des Radikalanions $\text{Cp-Hal}^{\oplus\oplus}\text{M}^{\ominus}$. In Abschnitt 1.3 wurde u. a. auch eine Erhöhung der Geschwindigkeit der bimolekularen Elektronenübertragungsreaktion auf $\text{R-Hal}^{\oplus\oplus}\text{M}^{\ominus}$ als Möglichkeit zum Nachweis dieser Spezies genannt, die jedoch aufgrund von Diffusionsproblemen als nicht realisierbar verworfen werden mußte. Derartige Schwierigkeiten gibt es bei intramolekularen Reaktionen nicht. Die Lösung der $\text{R-Hal}^{\oplus\oplus}\text{M}^{\ominus}$ -Problematik besteht offensichtlich darin, das Abfangreagens in das zu untersuchende Molekül möglichst nahe am reaktiven Zentrum einzubauen.

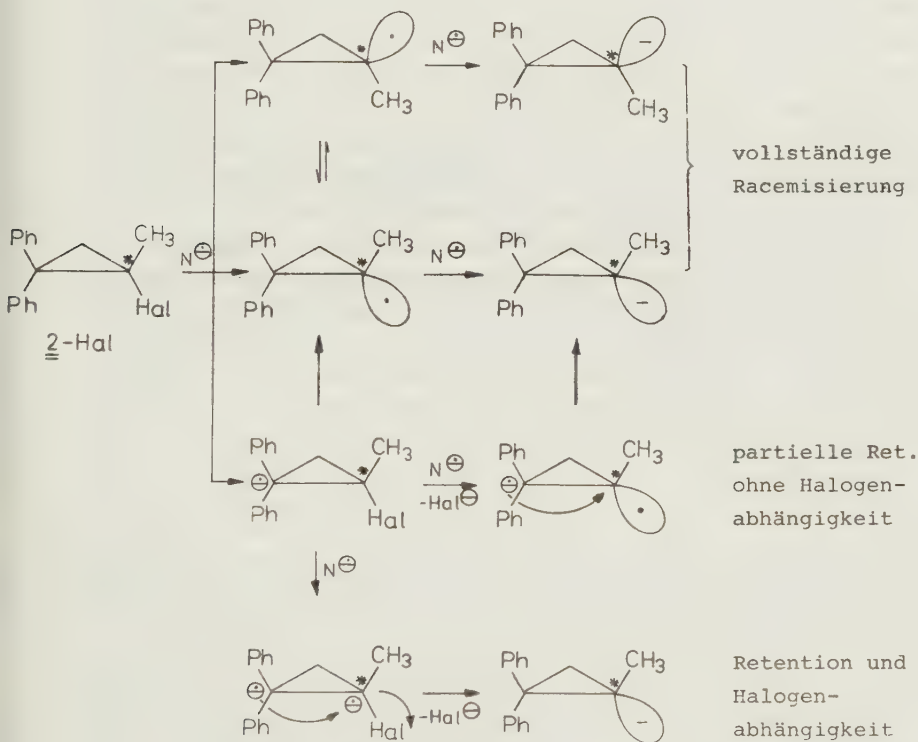
Die entscheidende Zwischenstufe bei der Reduktion von $\underline{\underline{2}}\text{-Hal}$ mit Naphthaliden in Tetrahydrofuran sollte dann das Diradikaldianion $\underline{\underline{2}}\text{-Hal}^{\oplus\oplus}, 2\text{M}^{\ominus}$ sein.



Das Ausmaß der Retention hängt nun von der Lebensdauer des halogenhaltigen Radikalanions ab, d. h. von der Zeit, die vergeht, bis $\text{M}^{\oplus}\text{Hal}^{\ominus}$ austritt. Die höchste Lebensdauer kann bei derjenigen C-Hal-Bindung erwartet werden, die das niedrigste unbesetzte Orbital zur Aufnahme eines Elektrons besitzt. Messungen der Elektronenaffinität von Halogenbenzolen mit Hilfe der Elektronentransmissions-Spektroskopie ergaben, daß die Lage der ersten unbesetzten Orbitale in der Reihe $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ absinkt.⁴²⁾

$\underline{\underline{2}}\text{-I}^{\oplus\oplus}, 2\text{M}^{\ominus}$ sollte demnach die höchste Lebensdauer besitzen; $\underline{\underline{2}}\text{-I}$ zeigte tatsächlich (Tabelle 2) zumindest im Fall des solvensgetrennten Ionenpaares, die höchste Retention. Bei Kontaktionepaaren wurde der höchste Wert dagegen beim Bromid beobachtet. Als austretende Gruppe muß in diesem Fall $\text{M}^{\oplus}\text{Hal}^{\ominus}$ einschließlich Solvathülle betrachtet werden, was durchaus zu gegenläufigen Effekten führen kann, wie später noch gezeigt werden wird.

Der vollständige Mechanismus der Umsetzung von $\underline{\underline{2}}$ -Hal mit Alkalimetallnaphthaliden kann nun folgendermaßen formuliert werden:⁴³⁾

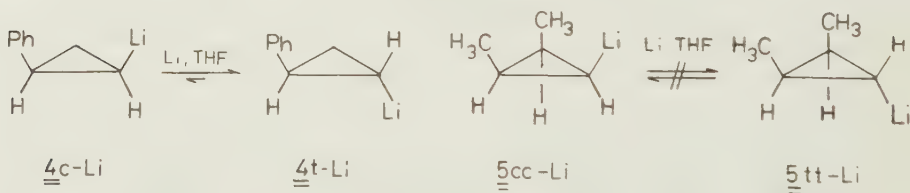


Schema 4: Alternative Reaktionswege bei der Reduktion von optisch aktivem $\underline{\underline{2}}$ -Hal durch Naphthalide

Die jeweilige Produktverteilung hängt nun ganz davon ab, mit welchen Geschwindigkeiten die einzelnen Wege beschriftet werden.

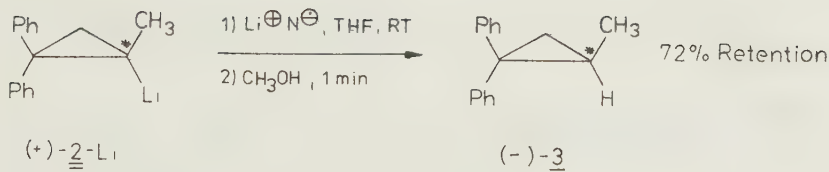
1.3 Elektronentransfer auf Cyclopropylanionen

Hier sind im wesentlichen nur die Lithiumverbindungen zu berücksichtigen, da Cyclopropylanionen mit Natrium oder Kalium als Gegenionen in Tetrahydrofuran augenblicklich das Lösungsmittel deprotonieren.^{26,44)} Deuterierungen unmittelbar nach der Zugabe von Natrium- oder Kaliumnaphthalidlösungen zu Cyclopropylhalogeniden ergaben selbst bei - 60 °C keinen nachweisbaren D-Einbau. Sekundäre Cyclopropyllithiumverbindungen sind dagegen im allgemeinen bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran über Stunden stabil,⁴⁵⁾ während tertiäre Cyclopropyllithiumverbindungen, wie gezeigt werden konnte, unter denselben Bedingungen in der Regel nur wenige Sekunden überleben, bei - 80 °C dagegen Halbwertszeiten > 24 h aufweisen. Schneider³⁸⁾ beobachtete bei der Umsetzung von 4-Li mit metallischem Lithium bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran eine langsame Isomerisierung, die bei 5-Li ausblieb.



Als Primärschritt dieser Isomerisierung kam nur die Aufnahme eines Elektrons in den Phenylcyclopropylteil von 4-Li unter Ausbildung eines Radikaldianions in Frage, eine Reaktion also, die bei 5-Li mangels Akzeptor ausbleiben mußte.

Für diese Annahme sprach auch die Tatsache, daß optisch aktives 2-Li, wohl aufgrund der besseren Akzeptorqualitäten des 2,2-Diphenylcyclopropylsystems, mit Lithiumnaphthalid oder metallischem Lithium in Tetrahydrofuran sehr viel rascher racemisierte.



Akzeptorsubstituierte Cyclopropyllithiumverbindungen sind demnach gegenüber Elektronendonatoren nicht konfigurationsstabil. Da sowohl $\underline{4}\text{-Li}$ als auch $\underline{2}\text{-Li}$ in Abwesenheit von Elektronendonatoren konfigurationsstabil waren, mußten die beobachteten Isomerisierungen durch Elektronentransfer auf die Cyclopropyllithiumverbindungen verursacht worden sein. Eine befriedigende mechanistische Interpretation konnte allerdings nicht gegeben werden.

1.4 Aufgabenstellung

Retention der Konfiguration bei der Umsetzung von Cyclopropylhalogeniden mit Elektronendonatoren wurde bisher ausschließlich bei den 2,2-diphenylsubstituierten Verbindungen $\underline{2}\text{-Hal}$ beobachtet. Monophenyl- oder gar Alkylsubstitution führte in jedem Fall zu einem Produktverhältnis, das sich vom Gleichgewichtsgemisch der zugehörigen Cyclopropylradikale ableitete.

Schneider³⁸⁾ interpretierte diese Ergebnisse u. a. mit der Annahme, daß sekundäre Cyclopropylradikale schneller invertieren als Elektronen von Naphthalid übertragen werden.

Diese Aussage ist richtig. Sie könnte jedoch den Anschein erwecken, als ob das Ausmaß an Retention auch eine Frage des Substitutionsgrades am Radikalzentrum sei.

Unsere ursprüngliche Arbeitsthese besagte nun, daß Retention niemals durch intermolekulare Elektronenübertragung von Naphthalid auf ein Cyclopropylradikal zustande kommen kann, sondern ausschließlich durch eine intramolekulare Abfangreaktion.

Diese Aussage beinhaltet eine Unabhängigkeit der Retention

der Konfiguration vom Substitutionsgrad des Radikalzentrums. Die vorliegende Arbeit hatte somit die Beantwortung folgender Fragen zum Ziel:

- a) Existiert eine Konkurrenz zwischen Inversion und bimolekularem Elektronentransfer bei tertiären Cyclopropylradikalen?
- b) Wird bei der Umsetzung von sekundären 2,2-diphenylsubstituierten Cyclopropylhalogeniden mit Alkalimetallnaphthaliden ebenfalls Retention der Konfiguration beobachtet und läßt sich damit auch hier die intramolekulare Elektronenübertragung nachweisen?
- c) Gibt es für 2-Hal auch bei der Umsetzung mit Lithium- und Natrium- und nicht nur mit Kaliumnaphthalid eine Halogenabhängigkeit der Retention der Konfiguration?
- d) Wie wirkt sich eine Veränderung des Akzeptorsystems auf die Retention der Konfiguration und deren Halogenabhängigkeit aus?
- e) Kann man bei der Umsetzung von Monophenylcyclopropylhalogeniden mit Naphthaliden eine Halogenabhängigkeit der Produktverteilung feststellen? (Bisher wurden nur stereoisomere Bromide untersucht).
- f) Gelingt es, die mechanistischen Grundlagen des Elektronentransfers auf Cyclopropyllithiumverbindungen zu klären?

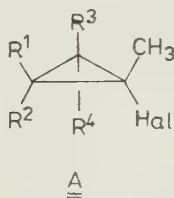
Die Entdeckung von Elektronenübertragungsreaktionen auch auf die Cyclopropankohlenwasserstoffe selbst, etwa zwei Jahre nach Beginn dieser Dissertation, lieferte die Bestätigung für viele vorherige Vermutungen; gleichzeitig wurde ein neues Gebiet aufgetan, da diese Reaktionen zu den bislang unbekannten Trimethylenradikalanionen führten.

2. Elektronentransfer auf Cyclopropylhalogenide

2.1 Tertiäre monophenylsubstituierte Cyclopropylhalogenide

2.1.1 Synthese der Bromverbindungen

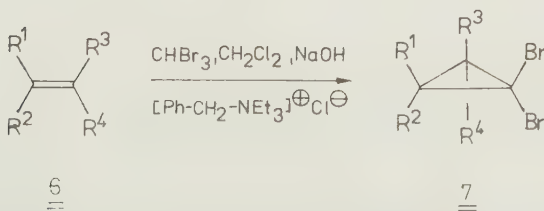
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe möglichst isomeren-reiner mono-phenylsubstituierter Cyclopropylhalogenide der allgemeinen Struktur A benötigt.



<u>A</u>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
<u>8c</u> -Hal	Ph	H	H	H
<u>8t</u> -Hal	H	Ph	H	H
<u>9c</u> -Hal	Ph	CH ₃	H	H
<u>9t</u> -Hal	CH ₃	Ph	H	H
<u>10c</u> -Hal	Ph	H	H	CH ₃
<u>10t</u> -Hal	H	Ph	CH ₃	H

Der Zugang zu diesen cis/trans-isomeren Verbindungen erwies sich als recht schwierig; Literaturvorschriften zur Synthese in brauchbaren Mengen fehlten völlig.

Als einzig gangbarer Weg erwies sich die Dibromcarben- (in Ausnahmefällen die Dichlorcarben-)-Addition an die Olefine 6 unter Phasentransferkatalyse.



<u>6-</u> , <u>7-</u>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
-a	Ph	H	H	H
-b	Ph	CH ₃	H	H
-c	Ph	H	H	CH ₃

Da die Ausbeuten der geminalen Dibromcyclopropane 7a-c in der Literatur⁴⁶⁾ bei maximal 23 % lagen und in der Regel um 10 % schwankten, wurden zuerst die Versuchs- und Aufarbeitungsbedingungen solange optimiert, bis alle drei Cyclopropyldibromide in Ausbeuten über 90 % isoliert werden konnten.

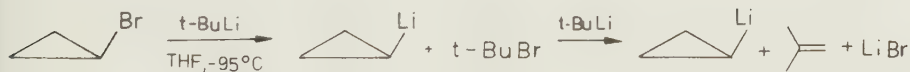
Nun galt es, eines der geminalen Bromatome möglichst selektiv durch eine Methylgruppe zu ersetzen. Kitatani und Mitarbeiter⁴⁷⁾ gaben eine Methode für die stereoselektive α -Alkylierung von 1-Lithio-1-bromcyclopropylcarbenoiden, die bei - 95 °C in Tetrahydrofuran einigermaßen stabil sind, an. Diese Methode hatte jedoch zwei entscheidende Nachteile: Zum einen war sie bei den angeführten Beispielen nicht sehr selektiv; nur ein Isomeres konnte rein erhalten werden; das andere Isomere wies in der Regel nur eine Reinheit von 20 - 23 %, bei 8t-Br ausnahmsweise bis zu 62 % auf. Der zweite Nachteil bestand in der Beschränkung der Ansätze auf 1 - 5 mmol. Bei größeren Mengen wurde 8t-Br nur noch zu etwa 30 % isomerenrein erhalten.

Der Einsatz kühlbarer Tropftrichter, in denen das zur Carbenoidherstellung benötigte n-Butyllithium über einen Kryostaten auf Temperaturen von - 70 °C und darunter gebracht werden konnte, erlaubte es, Ansätze bis zu 150 mmol problemlos durchzuführen und stellte einen wesentlichen experimentellen Fortschritt dar. Außerdem konnte gezeigt werden, daß geeignete Aromatensubstitution am Cyclopropanring die Selektivität für beide Isomere auf > 90 % erhöht.

2.1.2 Synthese der Chlor- und Iodverbindungen

Die Chlor- und Iodcyclopropane ließen sich leicht aus den Bromiden durch Überführen in das Anion und Halogenierung mit Iod

bzw. Tosylchlorid in Ether erhalten. Wegen der Instabilität tertiärer Cyclopropyllithiumverbindungen in Tetrahydrofuran wurde dabei zweckmäßigerweise unterhalb -80°C gearbeitet. n-Butyllithium (Hexan) ist für den Halogenmetallaustausch wenig geeignet, da bei der Reaktion entstandenes n-Butylbromid in Konkurrenz zu Iod bzw. Tosylchlorid mit der Cyclopropyllithiumverbindung reagieren und Ausgangsbromid zurückbilden kann. Außerdem erniedrigen Wurtz-Alkylierungen die Ausbeute, und eine Auftrennung der Gemische ist wegen der Instabilität der Halogenide, besonders der Iodide, und/oder nahe beieinander liegender Siedepunkte unmöglich. Als Mittel der Wahl erwies sich die Umsetzung der Bromide mit zwei Äquivalenten t-Butyllithium bei -95°C in Tetrahydrofuran. Dabei reagierte das zweite Äquivalent t-Butyllithium mit dem durch Halogenmetallaustausch entstandenen t-Butylbromid unter Bildung von Isobuten und Lithiumbromid.⁴⁸⁾



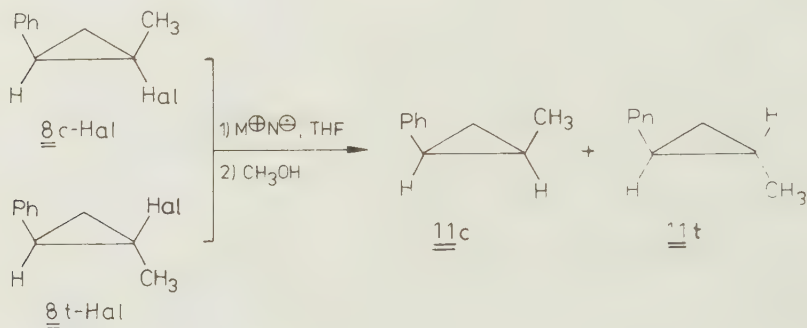
Es wurden somit von organischen Bromiden freie Cyclopropyllithiumlösungen erhalten, die fast quantitativ und vor allem ohne Nebenprodukte halogeniert werden konnten.

2.1.3 1-Halogen-1-methyl-2-phenylcyclopropan (8-Hal)

r-1-Brom-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (8c-Br) wurde isomerenrein aus 7a erhalten, während 8t-Br, das nur als Gemisch mit 8c-Br zugänglich war, durch Destillation über eine Drehbandkolonne vom cis-Isomeren befreit werden mußte. Aus den Bromiden ließen sich mit 100 % Retention die Chloride und die Iodide herstellen (s. 2.1.2).

Die Umsetzungen mit Naphthaliden ergaben bei den Chloriden und Bromiden unabhängig davon, welches Isomere eingesetzt wurde,

ein einheitliches Verhältnis von cis- : trans-1-Methyl-2-phenyl-cyclopropanen (11c : 11t) in einer Ausbeute von 78 ± 14 % (Tab. 3). Bei den Iodiden ergab sich lediglich mit Lithiumnaphthalid eine sehr geringe Retention der Konfiguration von ≤ 5 %.



<u>8-Hal</u>	LiN	NaN	KN
<u>8c-Cl</u>	45.6 ± 1.5	40.7 ± 0.6	39.4 ± 1.3
<u>8t-Cl</u>	45.8 ± 1.4	40.3 ± 1.1	39.0 ± 0.9
<u>8c-Br</u>	44.8 ± 1.3	39.4 ± 0.9	38.9 ± 0.3
<u>8t-Br</u>	44.6 ± 1.6	39.0 ± 1.2	39.1 ± 0.5
<u>8c-I</u>	51.0 ± 2.0	41.4 ± 2.2	41.0 ± 0.9
<u>8t-I</u>	39.7 ± 1.9	42.0 ± 1.3	39.9 ± 1.9

Tabelle 3: Reduktion von 8-Hal mit Naphthaliden in THF.
Ergebnisse in rel % 11c (bestimmt durch GC,
Fehler ± 1.5 %)

8c-Br und 8t-Br wurden mit Lithiumnaphthalid "normal", "invers" und in um den Faktor 100 verdünnten Lösungen von Raumtemperatur bis $-65^\circ C$ umgesetzt, ohne daß es zu prozentualen Änderungen gekommen wäre. Die Chloride wurden "normal" und "invers", die Iodide nur "normal" umgesetzt ("normal" = Halogenid vorgelegt, "invers" = Naphthalid vorgelegt).

Die Umsetzungen mit Lithium und Natrium sind Tabelle 4 zu entnehmen.

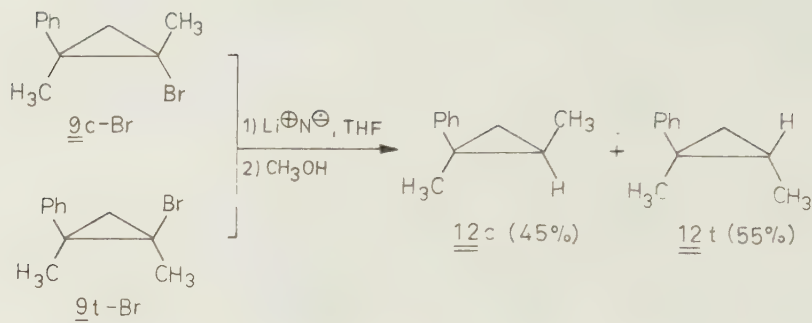
<u>8</u> -Hal	Li	Na
<u>8</u> c-Cl	44.1 $\pm$ 0.9	56.3 $\pm$ 1.5
<u>8</u> t-Cl	38.7 $\pm$ 0.9	48.0 $\pm$ 0.6
<u>8</u> c-Br	43.1 $\pm$ 1.0	45.5 $\pm$ 0.9
<u>8</u> t-Br	41.9 $\pm$ 1.2	41.3 $\pm$ 1.7
<u>8</u> c-I	56.5 $\pm$ 1.0	55.9 $\pm$ 0.5
<u>8</u> t-I	39.7 $\pm$ 1.6	39.4 $\pm$ 1.8

Tabelle 4: Umsetzung von 8-Hal mit Lithium (Reaktionszeit 20 min) und Natrium in THF (Reaktionszeit 1 h); Angaben in rel % 11 c

2.1.4 1-Brom-1,2-dimethyl-2-phenylcyclopropan (9-Br)

r-1-Brom-1-methyl-c-2-methyl-t-2-phenylcyclopropan (9c-Br) wurde durch Methylierung des Carbenoids aus 7b unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen (Methyliodidzugabe 10 min nach beendeter Zugabe von n-Butyllithium zu 7b) in 93 % Ausbeute mit einer Isomerenreinheit von 78.5 % gewonnen, während Methylierung unter kinetisch kontrollierten Bedingungen (Zugabe von Methyliodid und Hexamethylphosphorsäuretrisamid zu 7b vor der n-Butyllithiumzugabe) r-1-Brom-1-methyl-t-2-methyl-c-2-phenylcyclopropan (9t-Br) in 96 % Ausbeute und einer Isomerenreinheit von 75.4 % ergab.

Die Umsetzung mit Lithiumnaphthalid führte in beiden Fällen zu dem identischen Gemisch der 1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropane 12c und 12t in 60 - 90 % Ausbeute. Die Analyse der Kohlenwasserstoffe erfolgte gaschromatographisch.



Die heterogene Reduktion mit Lithium in THF ergab nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur geringe Retention:

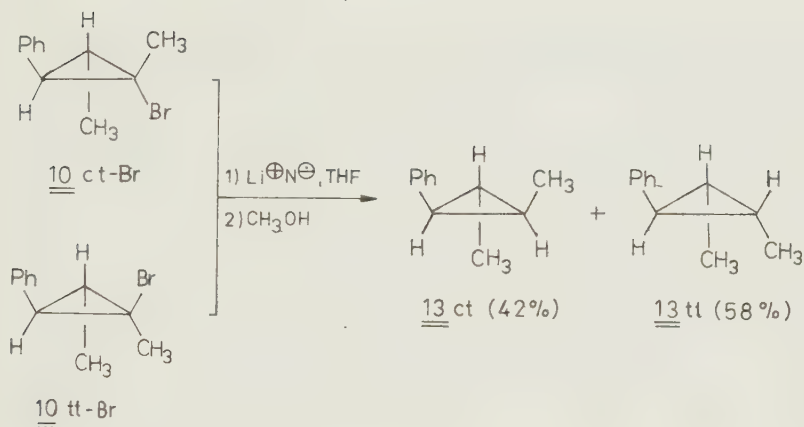
	<u>12c</u>	<u>12t</u>
<u>9c-Br</u>	52 %	48 %
<u>9t-Br</u>	36 %	64 %

2.1.5 1-Brom-1,2-dimethyl-3-phenylcyclopropan (10-Br)

Stereoselektive α -Methylierung des Carbenoids aus 7c analog zu 9 führte sowohl unter thermodynamisch als auch unter kinetisch kontrollierten Bedingungen zu einem Gemisch aus r-1-Brom-1-methyl-c-2-methyl-t-3-phenylcyclopropan (10ct-Br) und r-1-Brom-1-methyl-t-2-methyl-c-3-phenylcyclopropan (10tt-Br), aus dem 10ct-Br durch präparative Gaschromatographie isomerenrein erhalten wurde.

10tt-Br konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit weder durch Destillation über eine Drehbandkolonne noch gaschromatographisch abgetrennt werden. Es stand in 62 % Isomerenreinheit als Gemisch mit 10ct-Br zur Verfügung.

Die Umsetzung mit Lithiumnaphthalid führte wiederum in beiden Fällen zu einem identischen Gemisch der 1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropane 13ct und 13tt in ca. 75 % Ausbeute.



Die Reduktion mit metallischem Lithium (1 h bei -20°C bzw. 20 min. bei Raumtemperatur) ergab wiederum eine geringe Retention der Konfiguration:

	<u>13</u> ct	<u>13</u> tt
<u>10</u> ct-Br	38.6 ± 0.4	61.4 ± 0.4
<u>10</u> tt-Br	32.7 ± 0.2	67.3 ± 0.2

2.1.6 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Umsetzungen der Cyclopropylhalogenide 8-, 9- und 10-Hal mit Naphthaliden in Tetrahydrofuran lassen sich nur mit intermediär als Zwischenstufen auftretenden tertiären Cyclopropylradikalen vereinbaren, die zum Gleichgewichtsgemisch äquilibrieren, bevor eine bimolekulare Zweitelektronübertragung (SET) durch Naphthalid erfolgen kann. Dies entspricht den Verhältnissen bei den sekundären Cyclopropylradikalen.³⁸⁾ Eine Halogenabhängigkeit der Produktverteilung liegt dementsprechend auch nicht vor und die Einflüsse der Gegenionen sind gering (Tab. 3). Veränderungen der Zugaberichtung und -menge, Temperaturvariation und Verdünnungsexperimente führten ebenfalls zu keiner Verände-

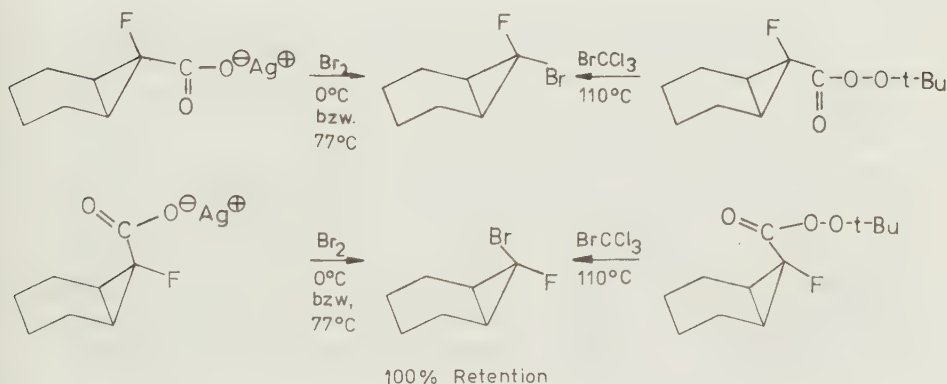
rung der Produktverteilung. Die einzige Ausnahme stellen die Iodide $\underline{\underline{g}}\text{-I}$ dar und dies auch nur bei Umsetzungen mit Lithium-naphthalid, die zu einer sehr geringen Retention von $\leq 5\%$ führten. Da die Halogenradikalanionen $\underline{\underline{g}}\text{-I}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ die höchste Lebensdauer aufweisen sollten, könnte es sich um den Grenzfall einer bimolekularen Abfangreaktion von $\text{R-I}^{\oplus}\text{Li}^{\oplus}$ durch Naphthalid handeln. Dennoch kann einem derartigen Reaktionsweg, wenn er überhaupt beschritten wird, nur eine sehr bescheidene Bedeutung zukommen, wie die nur wenige Prozent ausmachende Abweichung vom Gleichgewichtsgemisch zeigt.

Die Umsetzung mit metallischem Lithium ergibt in allen drei Fällen eine sehr geringe Retention und legt auch hier freie Radikale als hauptsächlich auftretende Zwischenstufen nahe (vgl. 1.1.2).

Die Frage nach einer möglichen Konkurrenz zwischen Inversion und bimolekularer Abfangreaktion durch Naphthalide bei tertiären Cyclopropylradikalen kann dahingehend beantwortet werden, daß eine derartige Konkurrenz nicht beobachtbar ist. Damit muß die Inversionsgeschwindigkeit tertiärer und sekundärer Cyclopropylradikale im Bereich $\geq 10^{10} \text{ s}^{-1}$ liegen (Alkylradikale werden von Naphthaliden mit Geschwindigkeitskonstanten von $k \sim 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgefangen⁴⁰⁾). Aus dieser Inversionsfrequenz und der beobachteten Retention der Konfiguration bei der Umsetzung von $\underline{\underline{2}}$ -Hal mit Kaliumnaphthalid³⁸⁾ lassen sich nun die Zerfallskonstanten der halogenhaltigen Radikalanionen $\underline{\underline{2}}\text{-Hal}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ abschätzen, die für $\text{Hal} = \text{Cl} \geq 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, für $\text{Hal} = \text{Br, I}$ dagegen etwa $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ betragen müssen. Die Geschwindigkeit der intramolekularen Abfangreaktion bei $\underline{\underline{2}}$ erreicht somit Werte von $k \approx 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und gehört zu den schnellsten beobachteten ET-Reaktionen.

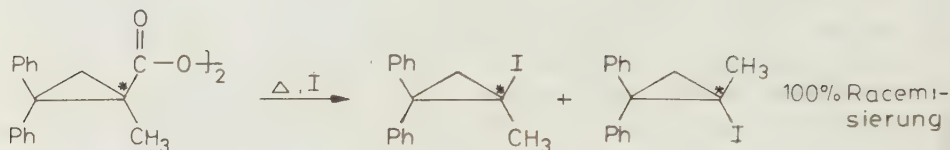
Der vernachlässigbare Einfluß der Methylsubstitution auf die Inversionsfrequenz der Cyclopropylradikale wird auch aus anderen Überlegungen ersichtlich: Cyclopropyl- und Vinylradikale sind σ -Radikale,⁴⁹⁾ deren Inversionsbarriere mit zunehmendem s-Charakter des Orbitals, welches das ungepaarte Elektron enthält, anwächst.^{30a,50,51)} Ein zunehmender s-Charakter läßt sich durch

Substitution am Radikalzentrum durch elektronegative Atome, wie den Halogenen, erreichen. So schlossen Kawamura und Mitarbeiter⁵¹⁾ aus dem Vergleich der ESR-Spektren von 2,2- bzw. 2,3-Dimethylcyclopropylradikalen mit denjenigen der 1-Fluorradikale bei -99°C für die H-Verbindungen auf eine Inversionsfrequenz von $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$, die bei den Fluorradikalen auf $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ abnahm. Andererseits konnten Ando und Yamanaka⁵²⁾ zeigen, daß der Hunds-diecker-Abbau von 1-Fluorcyclopropancarbonsäuren und die Thermolyse der entsprechenden t-Butylperester in Bromtrichlormethan mit 100 % Retention der Konfiguration verlaufen, 1-Fluorcyclopropylradikale mithin vor der Inversion von Bromradikalen abgefangen werden.



Im Gegensatz zu der 1-Fluorsubstitution hat die Einführung der 1-Methyl- oder auch 1-Trifluormethylgruppe gegenüber dem H-Atom keinen nennenswerten Einfluß auf den s-Charakter und somit auch keine stabilisierende Wirkung auf das Cyclopropylradikal, wie Walborsky und Mitarbeiter eindeutig zeigten.^{30b,53)} So führt die Cristol-Firth-Reaktion (HgO/Br_2 in CCl_4) oder der Bleitetraacetat-Iod-Abbau von optisch aktiver 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäure ausschließlich zu racemischem Bromid bzw. Iodid, und auch die Thermolyse des Diacylperoxids dieser Säure ergab selbst in Gegenwart so guter Radikalfänger wie Iod oder Thiophenol keine

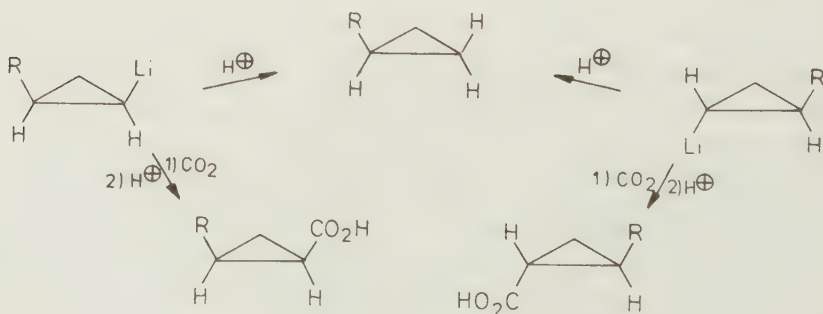
optisch aktiven Reaktionsprodukte.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten sekundären und tertiären Cyclopropylradikale bimolekular erst nach ihrer Äquilibrierung abgefangen werden können.

2.2 Sekundäre 2,2-diphenylsubstituierte Cyclopropylhalogenide

Nachdem im vorigen Abschnitt in eindeutiger Weise ein Einfluß des Substitutionsgrades am Radikalzentrum auf die Retention ausgeschlossen werden konnte, liegt es auf der Hand, eine Retention der Konfiguration bei der Reduktion mit Naphthaliden auch für sekundäre 2,2-diphenylsubstituierte Cyclopropylhalogenide zu erwarten. Dies wurde an Hand von zwei Beispielen nachgeprüft. Bei den isomeren sekundären Cyclopropylanionen führt Protonierung zum identischen Produkt.

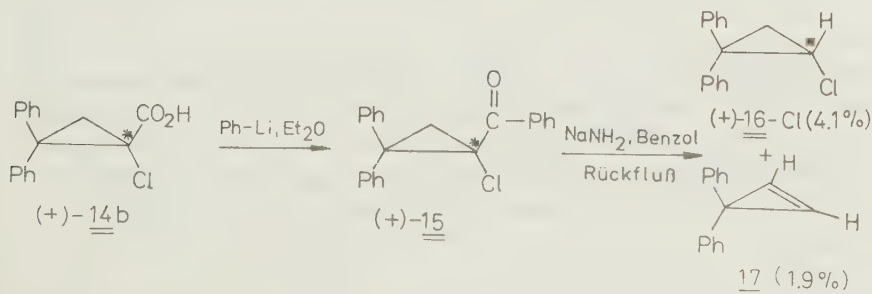


Die Notwendigkeit, die Anionen in unterscheidbare Derivate überzuführen, erlaubte ausschließlich Umsetzungen mit Lithiumnaphthalid, da Natrium- und Kaliumverbindungen sofort von Tetrahydrofuran protoniert werden (s. 1.3). Carboxylierung der Cyclopropyl-lithiumverbindungen ergab dann die entsprechenden Carbonsäuren, deren Retention entweder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch oder bei Enantiomeren durch Messung der optischen Aktivität erfaßt werden konnte.

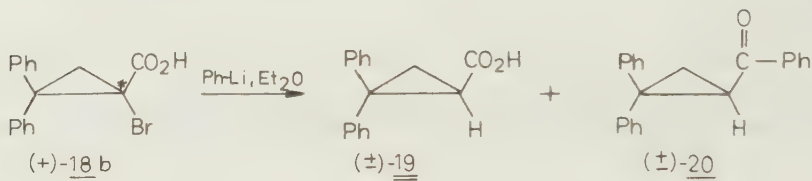
2.2.1 Optisch aktives 1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan (16-Cl)

Die Synthese optisch aktiver sekundärer Cyclopropylhalogenide erwies sich als äußerst schwierig. So konnte die Titelverbindung in einer 10stufigen Synthese in nur ca. 1 % (!) Gesamtausbeute erhalten werden, während die entsprechende Bromverbindung überhaupt nicht zugänglich war.

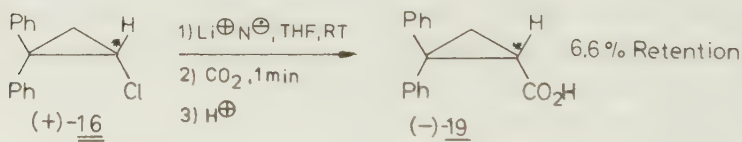
1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropancarbonsäuremethylester (14a)^{44,54} wurde über sechs Stufen in 69 % Ausbeute erhalten. Verseifung ergab die freie Säure 14b (79 %), aus der nach einer Racematspaltung mit Brucin³⁸ der (+)Antipode in 44 % Ausbeute anfiel. (+)14b wurde nach einer Vorschrift von Walborsky und Mitarbeitern⁵⁵ mit Phenyllithium in Ether in maximal 15 % Ausbeute zu (+)1-Benzoyl-1-chlor-2,2-diphenylcyclopropan (15) umgesetzt, aus dem durch Haller-Bauer-Abbau⁵⁵ die Titelverbindung in 4.1 % Ausbeute gewonnen werden konnte. Nebenbei entstandenes 2,2-Diphenylcyclopropen (17) wurde durch präparative Schichtchromatographie (PSC) abgetrennt.



Der Versuch, die Bromverbindung auf dem gleichen Wege herzustellen, scheiterte, da bei der Umsetzung von optisch aktiver 1-Brom-2,2-diphenylcyclopropancarbonsäure ((+)-18b) mit Phenyllithium der Halogenmetallaustausch selbst in Ether zu schnell war. Es konnten daher nur 2,2-Diphenylcyclopropancarbonsäure (19) und racemisches (!) 1-Benzoyl-2,2-diphenylcyclopropan (20) isoliert werden.



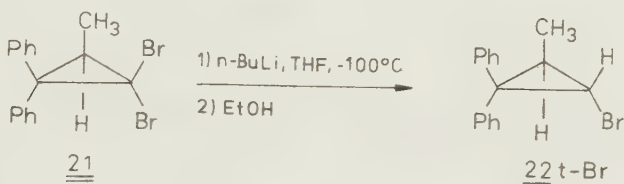
Die Umsetzung von (+)-16-Cl mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran ergab bei einer Reaktionsdauer von 1 min bei Raumtemperatur und anschließender Carboxylierung mit CO₂ die Carbonsäure 19 in 28 % Ausbeute und 6.6 % optischer Reinheit, wie ein Literaturvergleich zeigte.⁵⁴⁾



2.2.2 1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (22-Br)

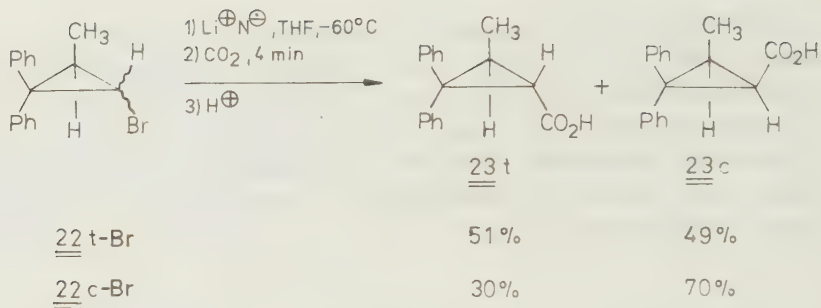
Da es nicht möglich war, optisch aktive sekundäre 2,2-Diphenylcyclopropylbromide herzustellen, mußte auf cis/trans-isomere Verbindungen ausgewichen werden. Die Umsetzung mit Lithiumnaphthalid und anschließende Carboxylierung sollte dabei für beide Isomere unterschiedliche Gemische cis/trans-isomerer Carbonsäuren ergeben, falls Retention der Konfiguration vorlag.

1,1-Diphenylpropen⁵⁶⁾ wurde unter Phasentransferkatalyse mit Dibromcarben in 76 % Ausbeute zu 1,1-Dibrom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (21) umgesetzt (siehe 2.1.1). Überführung mit n-Butyllithium (Hexan) bei - 100 °C in das Carbenoid und Protonierung mit Ethanol führte bei Vermeidung lokaler Erwärmung in 75 % Ausbeute zu isomerenreinem trans-1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (22t-Br).



Das cis-Isomere 22c-Br konnte auf direktem Wege nicht isomerenrein erhalten werden. Zinkstaubreduktion⁵⁷⁾ von 21 in Eisessig führte hauptsächlich zu Zersetzungsprodukten. Als Mittel der Wahl erwies sich schließlich die fraktionierte Kristallisation (Ether/Pentan 1 : 1) eines Gemisches aus 59 % 22t-Br und 41 % 22c-Br, das durch Reduktion von 21 mit Triphenylzinnhydrid unter Belichtung in 89 % Ausbeute erhalten wurde.^{58,59)}

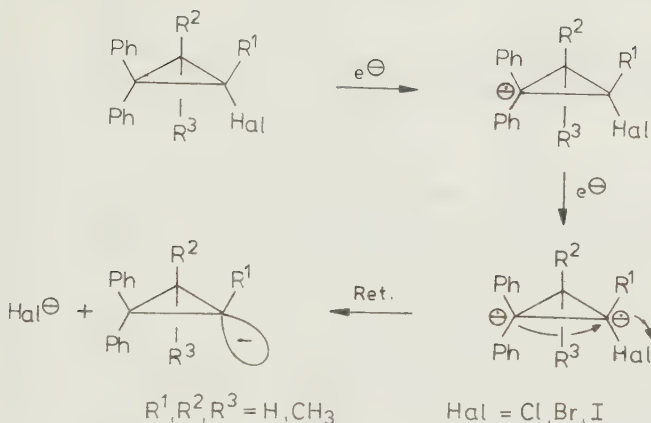
Die Umsetzung von 22c-Br und 22t-Br mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, gefolgt von Carboxylierung nach 1 min, führte zu einem einheitlichen, nicht näher bestimmten Zersetzungsprodukt, das bei Senkung der Temperatur ständig abnahm, während die Ausbeuten an den erwarteten 2,2-Diphenyl-3-methylcyclopropan-carbonsäuren (23) im selben Maße anstiegen. Bei - 60 °C und 4 min Reaktionsdauer wurde ausschließlich 23c und 23t in 55 - 89 % Ausbeute isoliert, die sich aufgrund der guten Methylgruppenseparation (23c : δ_{CH_3} = 1.43; 23t : δ_{CH_3} = 1.00 ppm) bequem ¹H-NMR-spektroskopisch unterscheiden ließen.



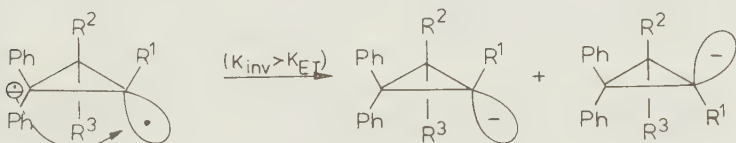
Ausgehend von 22t-Br und 22c-Br ergab sich somit eine unterschiedliche Produktverteilung. Es lag also Retention der Konfiguration vor.

2.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Ein Vergleich der Umsetzungen von 2, 8, 9, 10, 16 und 22 mit Naphthaliden läßt klar erkennen, wovon eine Retention der Konfiguration einschließlich deren Halogenabhängigkeit abhängt. Keine Rolle spielt dabei der Substitutionsgrad am reaktiven Zentrum. Ob Retention oder nicht auftritt, wird einzig und allein durch das Vorhandensein oder Fehlen des 2,2-Diphenylakzeptors am Cyclopropanring bestimmt. Diese, jetzt durch mehrere Beispiele offenkundige Tatsache, belegt die Annahme Schneiders³⁸⁾ (vgl. 1.2.4), wonach im Primärschritt die Aufnahme eines Elektrons in das LUMO des Diphenylcyclopropylteils unter AET erfolgt. Die entscheidenden Zwischenstufen haben demnach folgendes Aussehen:



Dem alternativen Weg eines intramolekularen Radikalabgangs in Konkurrenz zur Inversion kann, wie die Inversionsfrequenz der Cyclopropylradikale von $k \geq 10^{10} s^{-1}$ und die sehr geringe Retention für $X = Cl$ zeigen, wenn überhaupt, nur eine bescheidene Bedeutung zugesprochen werden.



Die zu einer Retention der Konfiguration führende Zweitelektronenübertragung auf das reaktive Zentrum der $C-Hal^{\oplus}$ -Bindung erfolgt damit ausschließlich intramolekular.

Wegen seiner entscheidenden Funktion als Elektronenträger wird der Akzeptorteil im weiteren, einem Vorschlag Millers⁶⁰⁾ folgend und in Anlehnung an den Begriff Chromophor, als Elektrophor bezeichnet werden. Zur endgültigen Sicherung dieser Ergebnisse war zweierlei nötig:

- a) Nachweis der intramolekularen Abfangreaktion,
- b) Variation des Elektrophors.

2.3. Optisch aktives 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenyl- cyclopropan ($\underline{2}$ -Hal) und Naphthalide: Nachweis der intramolekularen Abfangreaktion

Die Unterscheidung einer intermolekularen von einer intramolekularen Reaktion gelingt in der Regel genauso einfach wie wirkungsvoll durch Verdünnungsexperimente. Dabei muß die bimolekulare Reaktion mit steigender Verdünnung immer mehr ins Hintertreffen geraten, während auf die intramolekulare Reaktion kein Einfluß ausgeübt wird.

Da Schneider³⁸⁾ die Halogenabhängigkeit der Retention der Konfiguration bei $\underline{2}$ -Hal nur für Kaliumnaphthalid nachgewiesen hatte, erschien es außerdem als sinnvoll, dies für Lithium und Natrium als Gegenion nachzuholen.

2.3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

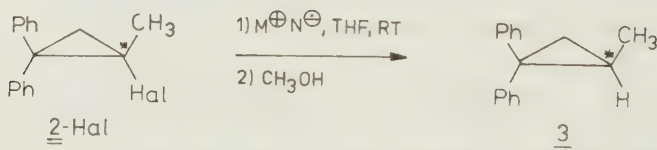
Optisch aktive 1-Chlor- bzw. 1-Brom-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäuren (14b und 18b) wurden nach Vorschriften von Walborsky^{54,61)} und Schneider³⁸⁾ in $\underline{2}$ -Cl bzw. $\underline{2}$ -Br überführt. $\underline{2}$ -I wurde aus $\underline{2}$ -Br analog zu $\underline{8}$ -I in 93.7 % Ausbeute hergestellt (Lit. ⁵⁴⁾ 41 %, Lit. ³⁸⁾ 49 %). Die fast quantitative Ausbeute war dabei wiederum auf die Verwendung von zwei Äquivalenten t-Butyllithium bei $\leq -80^\circ\text{C}$ zurückzuführen (siehe 2.1.2).

Tabelle 5: Retention der Konfiguration bei der Reduktion von 2-Hal mit Alkalinaphthaliden in Abhängigkeit von der Konzentration bezogen auf $[\alpha]_{546}^0 = 150.65^\circ$ für optisch reines 3.²⁶⁾ a) f = Verdünnungsfaktor; b) korrigiert um die optische Reinheit des Ausgangsmaterials.

2-Hal	M [⊕]	Äquiva- lente	f _{2-Hal} a)	f _{MN}	f _{ges.}	Aus- beute %	$[\alpha]_{546}^0$	c[Ace- ton]	Reten- tion % b)	Bemerkung
Cl	Li	≤1	1	1	1	43.6	- 0.3	-	0.2	
Cl	Li	≤1	10	10	100	42.0	≈ 0	-	< 0.1	
Cl	Na	9	1	1	1	39.6	- 1.2	1.650	0.8	
Cl	Na	4	10	10	100	32.1	- 0.2	1.338	0.1	
Cl	K	10	1	1	1	62.0	- 4.4	2.844	2.9	Lit. 38)
Cl	K	4	10	10	100	26.3	- 1.8	0.548	1.2	
Br	Li	≤1	1	1	1	35.6	-48.4	2.186	32.1	Lit. 38)
Br	Li	≤1	10	2.5	25	79.7	21.1	3.183	14.7	29.6 % Ret. Zweitversuch 13.4 % Ret.
Br	Li	2.2	10	2.5	25	81.9	13.3	2.740	9.2	
Br	Na	10	1	1	1	74.0	-73.7	3.078	48.9	
Br	Na	2	10	10	100	60.9	-63.7	2.536	42.3	Lit. 38)
Br	K	10	1	1	1	84.0	-80.2	3.484	53.2	
Br	K	2.5	10	2.5	25	57.8	75.6	1.993	52.8	Lit. 38)
Br	K	2.5	10	2.5	25	55.0	80.6	1.458	56.3	"Tropfenweise" KN
I	Li	≤1	1	1	1	38.4	80.4	1.592	56.5	"Schuß" KN
I	Li	≤1	10	10	100	46.7	61.2	1.944	43.0	
I	Na	10	1	1	1	49.5	68.7	2.062	48.3	
I	Na	4	10	10	100	23.0	59.2	0.478	41.6	
I	K	10	1	1	1	63.0	58.7	3.220	41.0	Lit. 38)
I	K	4	10	10	100	48.0	66.3	1.000	46.6	

2.3.2 Verdünnungsexperimente bei der Umsetzung von 2-Hal mit Naphthaliden, Nachweis der Halogenabhängigkeit der Retention auch bei Verwendung von Lithium- und Natriumnaphthalid

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Der Gesamtverdünnungsfaktor (f_{ges}) ergibt sich durch Multiplikation der Verdünnungsfaktoren der verwendeten Halogenid- und Naphthalidlösungen ($f_{\text{2-Hal}}$ bzw. f_{MN}). Für die Schneiderschen Versuche³⁸⁾ beträgt $f_{\text{ges}} = 1$



2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Umstellung von Tabelle 5 und Beschränkung auf die wesentlichen Daten erleichtert die weitere Diskussion.

Tabelle 5a: Halogen- und Konzentrationsabhängigkeit der Retention der Konfiguration von 3 bei der Umsetzung von 2-Hal mit Alkalimetallnaphthaliden in THF [%].

<u>2</u> -Hal	$\text{Li}^+ \text{N}^{\text{a})}$		$\text{Na}^+ \text{N}^{\text{b})}$		$\text{K}^+ \text{N}^{\text{b})}$	
	"normal"	"verdünnt"	"normal"	"verdünnt"	"normal"	"verdünnt"
-Cl	0.2(1) ^{c)}	<0.1(100)	0.8(1)	0.1(100)	2.9(1)	1.2(100)
-Br	32.1(1)	14.7(25)	48.9(1)	42.3(100)	53.2(1)	56.3(25)
-I	56.5(1)	43.0(100)	48.3(1)	41.6(100)	41.0(1)	46.6(100)

a) $\text{Li}^+ \text{N}^{\text{a})} \leq 1$ Äquivalent (äq);

b) $\text{Na}^+ \text{N}^{\text{b})}, \text{K}^+ \text{N}^{\text{b})} \geq 2.5$ äq;

c) Gesamtverdünnungsfaktor (f_{ges}) in Klammern

Ausgehend von einer Konkurrenz zwischen intramolekularem Abfang von $\text{Cp-Hal}^{\oplus}, 2\text{M}^{\oplus}$ (Retention mit Halogenabhängigkeit) einerseits und zu vollständiger Racemisierung führendem bimolekularem DET auf Cp-Hal , bzw. monomolekularem Zerfall von $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ mit anschließendem bimolekularem SET, andererseits (s. 1.2.1 und 1.2.4), wurde als Kriterium für den Nachweis der intramolekularen Abfangreaktion keine Abnahme der Retention bei Verdünnungsexperimenten gefordert.

Tabelle 5a belegt in eindrucksvoller Weise die Erfüllung dieses Sachverhalts. Bei der Reduktion des Bromid (2-Br) und des Iodids (2-I) mit Kaliumnaphthalid wurden bei Verdünnung um den Faktor 25 bzw. 100 sogar geringfügig höhere Retentionen beobachtet als in normal konzentrierter Lösung ($f_{\text{ges}} = 1$); mit Natriumnaphthalid ist die Abnahme bei hundertfacher Verdünnung sehr gering ($k_{\text{Rac}} = 2 k_{\text{inv}}!$); mit Lithiumnaphthalid ist sie, besonders für das Bromid, stärker ausgeprägt.

Eine Halogenabhängigkeit der Retention der Konfiguration, wie sie Schneider³⁸⁾ mit Kaliumnaphthalid gefunden hatte, existiert also auch für Lithium- und Natriumnaphthalid. Bemerkenswert ist dabei die deutliche Gegenionabhängigkeit, die erneut darauf hinweist, daß nicht $\text{Hal}^{\oplus}$, sondern $\text{Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus} \cdot n\text{THF}$ die austretende Gruppe darstellt!

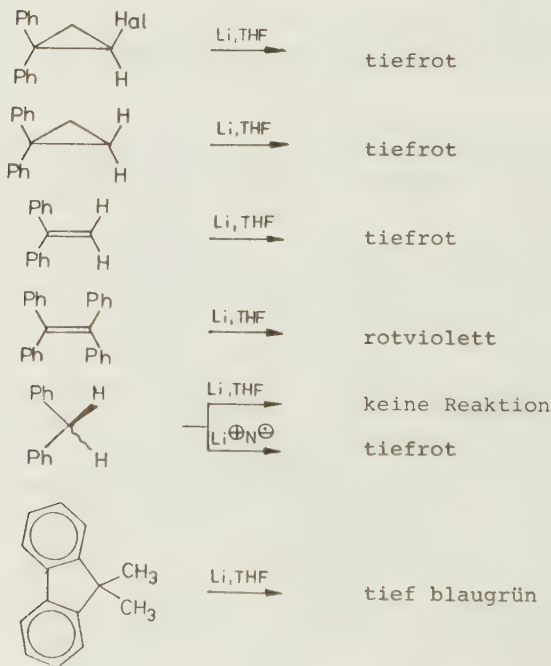
Ein Vergleich der Umsetzungen mit Lithium- und Kaliumnaphthalid zeigt bei ersterem eine stetige Zunahme der Retention in der Reihe $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I}$, wie nach der Lage der untersten unbesetzten Orbitale gefordert wird (siehe 1.2.4),⁴²⁾ während bei Kaliumnaphthalid 2-Br die höchste Retention aufweist. Für Natriumnaphthalid sind die Werte für 2-Br und 2-I in etwa gleich. Neben der Orbitallage spielt somit das Gegenion eine nachweisbare Rolle. Die Stabilität von $\text{Cp-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$, bzw. die Austrittstendenz von $\text{Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ wird somit auch durch unterschiedliche Solvatisierung in Tetrahydrofuran stark beeinflusst.

Tabelle 5b demonstriert die unterschiedlichen Einflüsse von Halogen und Gegenion auf die Retention der Konfiguration, die offensichtlich gegenläufig sind.

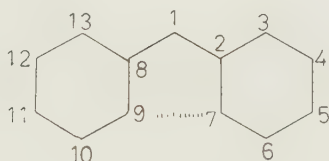
$\underline{\underline{2}}\text{-Hal}$	$\text{Li}^{\oplus}$	$\text{Na}^{\oplus}$	$\text{K}^{\oplus}$
Br	32.1	48.9	53.2
I	56.5	48.3	41.0

Tabelle 5b: Abhängigkeit der Retention der Konfiguration bei der Umsetzung von $\underline{\underline{2}}\text{-Hal}$ mit Alkalimetallnaphthaliden in THF von Halogen und Gegenion [%].

Die als Primärschritt postulierte Aufnahme eines Elektrons in das LUMO des Diphenylcyclopropylsystems von $\underline{\underline{2}}$ kann selbstverständlich nur eintreten, wenn dieses Orbital genügend tief liegt, um mit der C-Hal Bindung in wirksame Konkurrenz um das Elektron treten zu können. Daß dies offensichtlich der Fall ist, zeigen die Umsetzungen von Verbindungen ähnlicher Topologie mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran in qualitativer Weise.

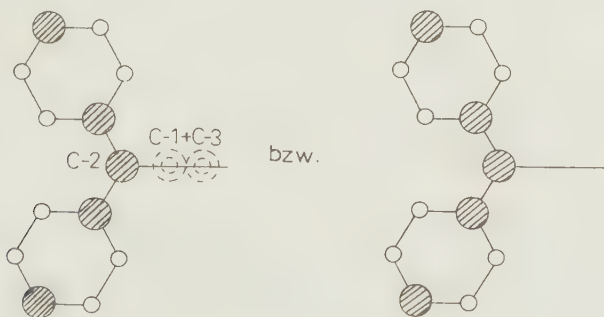


Die augenblicklich auftretenden Färbungen geben eindeutig Auskunft über die Natur des Chromo(=Elektro)phors:



Entscheidend ist jeweils die Existenz eines unbesetzten Orbitals geeigneter Symmetrie und Energie an C-1 das mit den ebenfalls unbesetzten $1E_{2U}$ -Orbitalen (π^*_{CC}) der beiden Phenylreste mischen kann. Berechnungen von Jörgensen und Salem⁶²⁾ zufolge liegt das unbesetzte $1A'_2$ -Orbital ($\sigma^*_{CH_2}$) des Cyclopropanes energetisch nur geringfügig höher als die $1E_{2U}$ -Orbitale (π^*_{CC}) des Benzols, so daß eine erhebliche Absenkung des untersten der neugebildeten Molekülorbitale zu erwarten ist.

Das $1B_{3g}$ -Orbital (π^*_{CC}) des Ethylen liegt nur 3 kcal mol^{-1} höher als das $1A'_2$ -Orbital ($\sigma^*_{CH_2}$) des Cyclopropanes, und macht denselben Effekt bei den Vinylverbindungen verständlich.

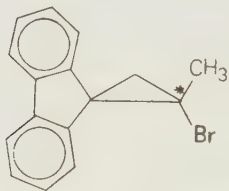


Beim Diphenylmethan liegt das $2T_2$ -Orbital ($\pi^*_{CH_2}$) etwa $250 \text{ kcal mol}^{-1}$ über den $1E_{2U}$ -Orbitalen (π^*_{CC}) des Benzols, so daß mit Lithium keine Elektronenübertragung stattfindet. Erst wenn durch Lithiumnaphthalid in einer Säure-Base-Reaktion das Diphenyl-

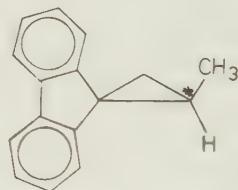
methylanion erzeugt wird, steht ein passendes Orbital ($1E, \pi_{CH_3}$) zur Verfügung und das Elektron kann über das ganze System delokalisiert werden.

Daß die Farbe nicht unbedingt etwas mit der Reduktion der C-Hal-Bindung zu tun hat, folgt aus dem Auftreten derselben intensiven Rotfärbung sowohl beim halogenhaltigen als auch beim halogenfreien 2,2-Diphenylcyclopropan.

Polarographische Untersuchungen an 1-Brom-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan und der entsprechenden H-Verbindung ergaben ähnliche Redoxpotentiale,⁶³⁾ so daß an einer wirksamen Konkurrenz des Elektrophors mit der C-Hal-Bindung um das Elektron nicht gezweifelt werden kann.



27-Br ($E_0 = -2.39$ und -2.53 V)*



28 ($E_0 = -2.50$ V)

2.4. Variation des Elektrophors

Da Retention der Konfiguration bisher ausschließlich bei 2,2-diphenylsubstituierten Cyclopropylhalogeniden beobachtet wurde, steht der allgemeine Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus noch aus. Das Ausmaß der Retention sollte nach den vorangegangenen Ausführungen eine Funktion der Elektronenaffinität des Akzeptors sein. Kein (4, 5) bzw. ein ungenügender (8, 9, 10) Elektrophor führte stets zum Gleichgewicht der Cyclopropylradikale.

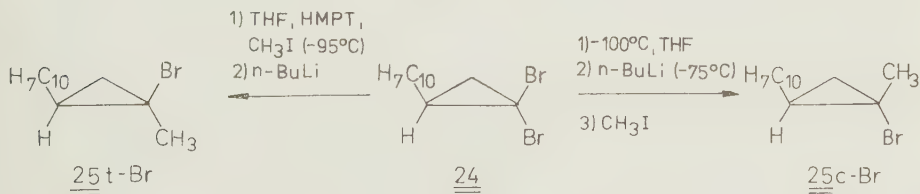
* Differentialpuls polarographie an der Quecksilbertropfenelektrode in DMF/0.1 m an Tetrabutylammoniumperchlorat. Umgerechnet auf gesättigte Kalomelelektrode (SCE)

Nun gibt es eine große Auswahl aromatischer Ringe, bei denen eine erfolgreiche Konkurrenz zwischen AET auf den Akzeptor und DET auf die C-Hal-Bindung erwartet werden kann. Die Schwierigkeit besteht darin, diese Aromaten in die 2-Position eines Cyclopropylhalogenids einzuführen.

Um neue, vielleicht gänzlich unerwartete Effekte nach Möglichkeit auszuschließen, empfahl sich bei der Substituentenvariation das Prinzip der kleinstmöglichen Änderung. So sollte zunächst der Phenylrest von 8 gegen die α -Naphthylgruppe ausgetauscht werden. Weiterhin bot sich die "Einebnung" der beiden verdrehten Phenylringe von 2 zum 2,2-spiro-Fluorenylelektrophor an. Ein Vergleich dieser drei Akzeptorsysteme sollte eine abschließende Würdigung des Einflusses der Elektrophore auf die Retention der Konfiguration erlauben.

2.4.1 1-Halogen-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (25-Hal)

Die Synthese von 25, das in der Literatur nicht bekannt war, ging von Naphthalin aus. Chlormethylierung und Umsetzung mit Triphenylphosphin führten in 98 % Ausbeute zum Phosphoniumchlorid, das mit Natriumethylat in Ethanol deprotoniert und mit ethanolischer Formaldehydlösung in 67 % Ausbeute zu 1-Vinyl-naphthalin umgesetzt wurde. Dibromcarbenaddition analog zu 7a ergab in 37 % Ausbeute das Dibromcyclopropan 24, das mit einer Stereoselektivität ≥ 93 % α -methyliert wurde (vgl. 8).



Die Bromide konnten, wie bei 8, mit 100 % Retention in die Chloride und Iodide überführt werden.

2.4.1.1 Umsetzungen mit Alkalimetallnaphthaliden

r-1-Halogen-2-methyl-t-1(α)-naphthylcyclopropan (25c-Hal) und r-1-Halogen-2-methyl-c-1(α)-naphthylcyclopropan (25t-Hal) wurden bei - 60 °C umgesetzt, da die cis/trans-isomeren 1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropane (26c bzw. 26t) bei Raumtemperatur gegen Naphthalid nicht stabil waren. Die Protonierung erfolgte 1min nach beendeter Zugabe durch Methanol. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Analyse von 26c und 26t, die durch Mikrodestillation in 30 - 60 % Ausbeute gewonnen werden konnten, erfolgte gaschromatographisch.

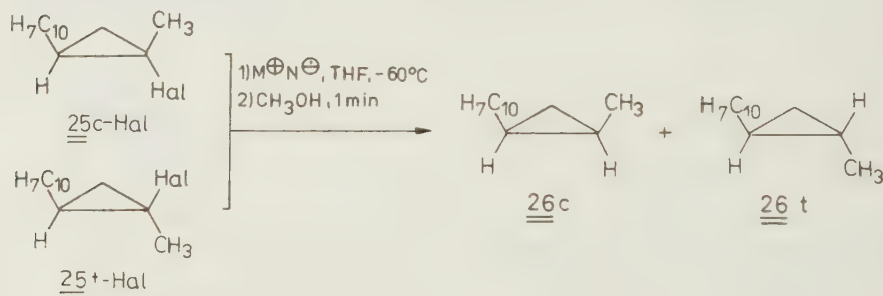


Tabelle 6a: 25c-Hal und Alkalimetallnaphthalide^{a)}

Hal	$M^{\oplus}N^{\ominus}$	Äquivalente	<u>26c</u> %	<u>26t</u> %	D-Einbau % ^{c)}	f_{ges} ^{b)}
Br	Li	≤ 1	39.7	60.3	> 95	1
Br	Li	5	39.8	60.2	> 95	1
Br	Na	5	39.9	60.1	-	1
Br	K	1	34.2	65.8	-	1
Br	K	5	36.4	63.6	-	1
I	K	4	40.1	59.9	-	1
Br	K	4	29.3	70.7	-	111
I	K	4	44.1	55.9	-	111

Tabelle 6b: 25t-Hal und Alkalimetallnaphthalide

Hal	M [⊕] N [⊖]	Äquiva- lente	<u>26c</u> %	<u>26t</u> %	D-Einbau%	f _{ges} ^{b)}
Br	Li	≤ 1	29.9	70.1	> 95	1
Br	Li	5	39.0	61.0	> 95	1
Br	Na	5	20.3	79.7	-	1
Br	K	1	19.2	80.8	-	1
Br	K	5	21.7	78.3	-	1
I	K	4	< 5.0	> 95.0	-	1
Br	K	4	10.4	89.6	-	111
I	K	4	< 5.0	> 95.0	-	111

a) bestimmt durch GC (PG 4000, 2.5 m, T_S = 145 °C), Fehler
± 1.5 %

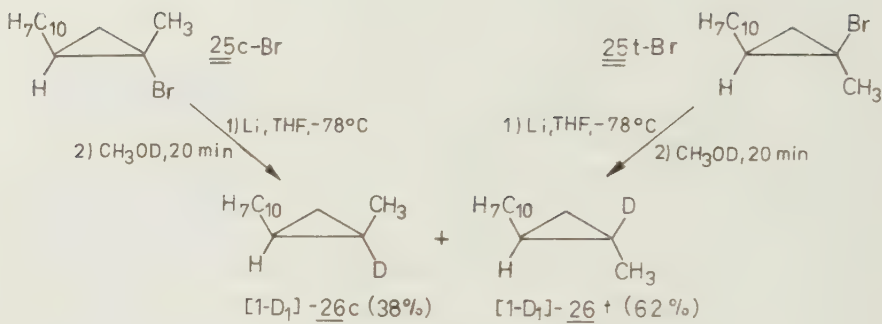
b) Gesamtverdünnungsfaktor analog Tabelle 5

c) D-Einbau wurde nur bei Li[⊕] als Gegenion beobachtet.

2.4.1.2 Umsetzungen mit Lithium in Tetrahydrofuran

25c-Br wurde bei - 78 °C mit 5 Äquivalenten Lithium in feinen
Stücken versetzt, wobei sich nach kurzem Rühren eine ziegelrote
Färbung ergab, die schnell schmutzigbraun wurde. Nach 20 min
erfolgte Entfärbung mit Methan[D]ol. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte
nach üblicher Aufarbeitung keinerlei Ausgangsbromid mehr an,
dafür ein Gemisch aus [1-D₁]-26c und [1-D₁]-26t, das einen Deute-
rierungsgrad >95 % aufwies und zu 38.4 % aus dem cis-, zu 61.6 %
aus dem trans-Cyclopropan bestand. Die Ausbeute betrug 93 %.

25t-Br wurde analog zu 25c-Br umgesetzt, wobei die Lösung sich
jedoch über eine schwache Gelbfärbung sehr schnell tiefdunkel-
grün, der Farbe der Naphthalinradikalanionen, färbte. Deuterie-
rung nach 20 min führte ebenfalls zu vollständiger Entfärbung.
Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte neben der Anwesenheit von ca. 30 %
Ausgangsbromid nur [1-D₁]-26c und [1-D₁]-26t, deren Verhältnis
laut GC 37,8 % : 62,2 % betrug.



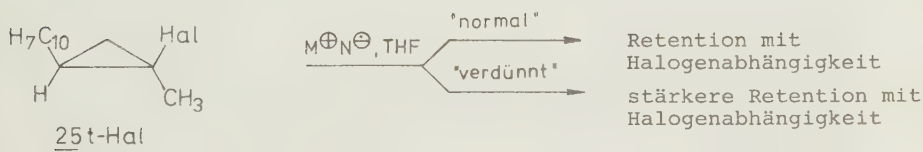
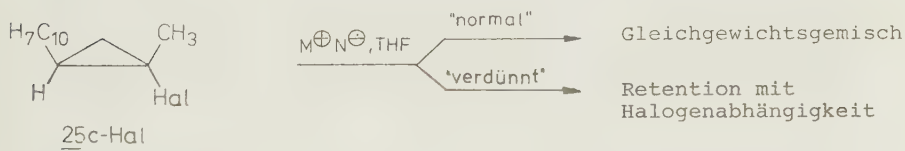
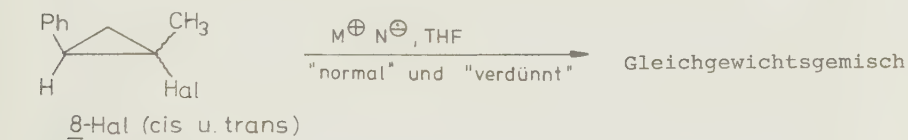
2.4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Retention der Konfiguration bei der Umsetzung cis/trans-isomerer Cyclopropylhalogenide mit Naphthaliden ist naturgemäß schwieriger zu quantifizieren als bei optisch aktiven Verbindungen, da aufgrund diastereomerer Übergangszustände für beide Isomere ein unterschiedliches Ausmaß an Retention möglich ist. Der qualitative Nachweis für das Vorliegen von Retention der Konfiguration ist das Ausbleiben eines Gleichgewichtsgemisches, wie es für die Monophenylcyclopropylhalogenide (8, 9, 10), von beiden Isomeren ausgehend, erhalten wurde.

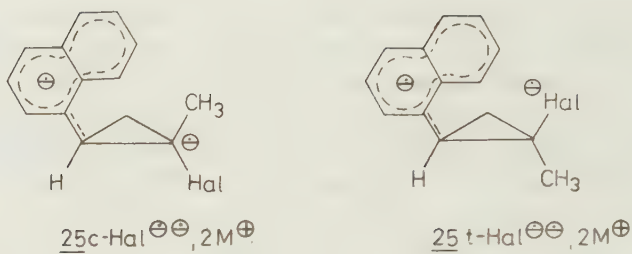
Im klaren Gegensatz zu der Monophenylverbindung 8-Hal, zeigen die α -Naphthylcyclopropylhalogenide 25t-Hal eine deutliche Halogenabhängigkeit. Außerdem führte die Zugabe von >1 Äquivalent Lithiumnaphthalid wie bei 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Hal) zu einer merklichen Abnahme der Retention (Tab. 6b). Weiterhin zeigen die Verdünnungsexperimente für 25t-Br eine starke, für 25t-I eine noch stärkere Zunahme der Retention der Konfiguration.

Ganz anders sind die Verhältnisse bei dem cis-Isomeren 25c-Hal, für das bei "normalen" Umsetzungen ($f_{\text{ges}} = 1$) weder eine signifikante Gegenion-, Halogen- noch eine Zugabemengenabhängigkeit auftrat.

wie aus Tabelle 6a ersichtlich ist. Ein deutlicher Unterschied in der Retention von ca. 15 % zwischen 25c-Br und 25c-I tritt erst bei den Verdünnungsexperimenten ($f_{\text{ges}} = 111$), die ja den intramolekularen Abfang begünstigen, zu Tage und weist erneut darauf hin, daß Retention der Konfiguration nicht auf dem Wege einer bimolekularen Abfangreaktion von $\text{R-Hal}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ möglich ist. Im Gegensatz zum Phenylanalogon 8-Hal konnte somit für die Existenz von 25c-Hal $^{\oplus\oplus}, 2\text{M}^{\oplus}$ in "verdünnter", für diejenige von 25t-Hal $^{\oplus\oplus}, 2\text{M}^{\oplus}$ in "normaler" und "verdünnter" Lösung ein kinetisches Kriterium erarbeitet werden.



Die Unterschiede zwischen beiden Isomeren sind, wie eingangs bereits kurz angesprochen, auf die verschiedenen Geometrien der Zwischenstufen zurückzuführen.



25t-Hal^{⊖⊖}, 2M[⊕] hat C-Hal-Radikalanion und Elektrophor auf derselben Seite des Cyclopropanrings, was den intramolekularen Elektronentransfer gegenüber der trans-Anordnung bei 25c-Hal^{⊖⊖}, 2M[⊕] offensichtlich erleichtert.

Die Umsetzung von 25t-Br mit metallischem Lithium in Tetrahydrofuran lieferte auch einen "optischen" Beweis für die Aufnahme eines Elektrons in das Naphthylcyclopropylsystem, da sich nach wenigen Sekunden die intensive Grünfärbung der Naphthalinradikalanionen bildete und trotzdem nach 20 min noch ca. 30 % Ausgangsbromid in der Lösung vorhanden war.

Ein Vergleich zwischen 8-Hal und 25-Hal zeigt deutlich, daß Retention der Konfiguration ganz entscheidend von der Qualität des Elektrophors abhängt, wobei seine Lage relativ zur C-Hal-Bindung ebenfalls eine Rolle spielt. Zusätzliche stereochemische Aspekte können also nur bei optisch aktiven Verbindungen wie den Cyclopropylhalogeniden 2-Hal außer acht gelassen werden, nicht aber bei cis/trans-isomeren Cyclopropylhalogeniden wie 25-Hal.

2.4.2 Optisch aktives 1-Halogen-1-methyl-2,2-spiro-fluorenyl-cyclopropan (27-Hal)

Die Darstellung von (+)-27-Br in einer vielstufigen Synthese folgte im wesentlichen einer Vorschrift von Walborsky und Aronoff.²⁶⁾

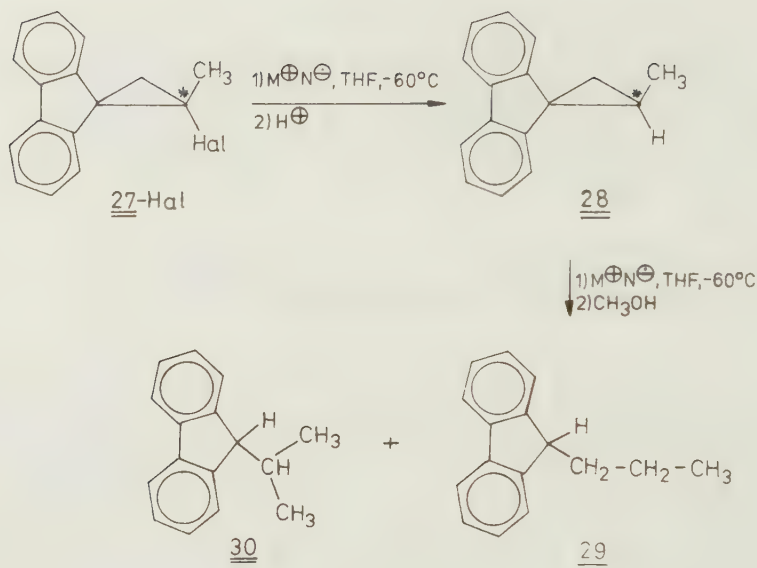
Das Chlorid 27-Cl war in der Literatur zwar nicht beschrieben,

konnte aber auf ähnlichem Wege wie 27-Br hergestellt werden. Das Iodid 27-I wurde analog zu 2-I aus dem Bromid gewonnen. Es erwies sich jedoch im Gegensatz zum Diphenylderivat, das bei Raumtemperatur über Monate stabil ist, als sehr unbeständig. So zersetzte es sich bei Raumtemperatur selbst unter Argon innerhalb weniger Stunden.

2.4.2.1 Umsetzungen mit Alkalimetallnaphthaliden

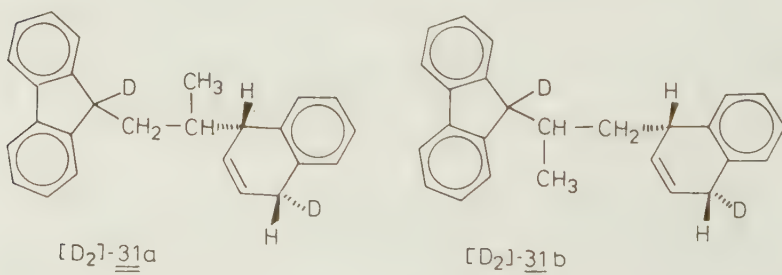
Die Diphenylcyclopropylhalogenide 2-Hal konnten bei Raumtemperatur mit beliebigen Mengen an Naphthaliden versetzt werden; die Ausbeute an Kohlenwasserstoff 3, der sehr leicht durch Mikrodestillation erhältlich war, belief sich auf 60 - 80 %. Abgesehen von einem geringen Destillationsrückstand traten keinerlei Nebenprodukte auf. Darüber hinaus verhielt sich optisch aktives 3 gegenüber Naphthaliden vollkommen inert und der Drehwert blieb auch nach 24stündigem Rühren mit 10 Äquivalenten Kaliumnaphthalid unbeeinflusst.

Diese äußerst günstigen Verhältnisse änderten sich bei der Umsetzung von 27-Hal grundlegend. 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28) ließ sich destillativ nicht abtrennen, sondern mußte durch präparative Schichtchromatographie (PSC) mit anschließender Umkristallisation aus Methanol aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Ein weitaus schwerwiegenderer Nachteil war jedoch die Unbeständigkeit gegenüber Naphthaliden, die selbst bei - 60 °C augenblickliche reduktive Ringöffnung zu 9-n-Propylfluoren (29) und 9-Isopropylfluoren (30) im Verhältnis 10 : 1 bewirkte.



Die Ausbeuten an 29 und 30, die durch Mikrodestillation im Hochvakuum gewonnen werden konnten, beliefen sich auf 40 - 60 %. Das Isomerenverhältnis entsprach in etwa dem Wert, den Walborsky und Mitarbeiter⁶⁴⁾ bei der Reduktion von 28 mit Natrium in Ammoniak fanden. Deuterierung mit Methan[D]ol führte zu quantitativem D-Einbau in 9-Position des Fluorenylringes.

Im Destillationsrückstand konnten Kopplungsprodukte mit Naphthalinradikalanionen der Struktur 31 nachgewiesen werden.



Über die Reaktion von 28 mit Elektronendonatoren wird in einem späteren Kapitel ausführlich die Rede sein. Sie tritt hier als unerwünschte Nebenreaktion auf, welche die Ermittlung der Stereochemie von 28 stört bzw. verhindert.

Um unter den gegebenen Umständen den Kohlenwasserstoff (+)-28 überhaupt isolieren zu können, mußte konsequenterweise bei der Umsetzung von 27-Hal mit einem Unterschuß an Reduktionsmittel gearbeitet werden. Trotzdem wurde in Abhängigkeit vom Gegenion eine Reihe weiterer Nebenprodukte gebildet. Die Gesamtausbeute an (+)-28 schwankte bei geeigneter Versuchsdurchführung zwischen 20 und 37 % und bezog sich zweckmäßigerweise auf die im Unterschuß eingesetzten Reduktionsäquivalente.

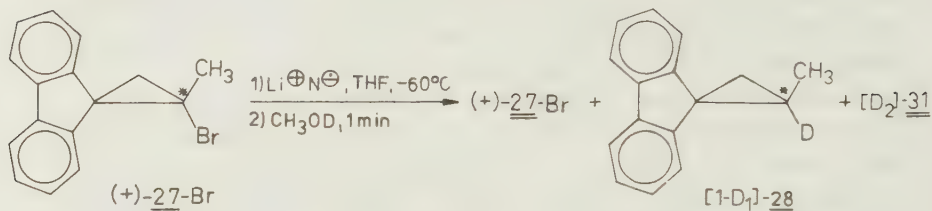
Eine typische Umsetzung nahm folgenden Verlauf:

1.4 mmol (+)-27-Br in 3ml Tetrahydrofuran wurden bei - 60 °C tropfenweise mit 1.4 ml (1.5 mmol) Lithiumnaphthalid versetzt und die schwarzrote Anionlösung 1min nach beendeter Zugabe mit Methanol protoniert. Nach üblicher Aufarbeitung erfolgte die destillative Abtrennung von Naphthalin im Hochvakuum und Aufnahme des Rückstandes in Pentan. Säulenchromatographie lieferte neben etwas Naphthalin nicht umgesetztes 27-Br und 28, die durch PSC weiter aufgetrennt wurden. Eluieren der Säule mit Tetrachlorkohlenstoff führte zu den Kopplungsprodukten 31, die aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert wurden. Auf der Säule verblieb ein etherlöslicher gelber bis oranger polymerer Rückstand, der je nach Reaktionstemperatur und Gegenion 10 - 80 % der Gesamtausbeute ausmachte.

Bei - 60 °C und 1 min Reaktionszeit wurde bei Zugabe von 1 Äquivalent Lithiumnaphthalid zu 27-Br etwa 40 % Ausgangsbromid zurückgewonnen, das im Gegensatz zur Situation bei 2-Br nur noch ca. 60 - 70 % des ursprünglichen Drehwertes aufwies! Daneben erhielt man das Cyclopropan (+)-28 in 20 - 30 % Ausbeute mit $[\alpha]_D^{23} = 11.8 - 13.0^\circ$. Der Rückstand bestand aus ca. 5 - 20 % Kopplungsprodukt 31 und Polymeren.

Zugabe von 2 Äquivalenten Lithiumnaphthalid zu (+)-27-Br ergab nur noch 5 - 10 % Ausgangsbromid und etwa 60 % (+)-28, das entsprechend den Verhältnissen bei der Umsetzung von optisch akti-

vom 2-Br nurmehr einen sehr kleinen Drehwert aufwies.

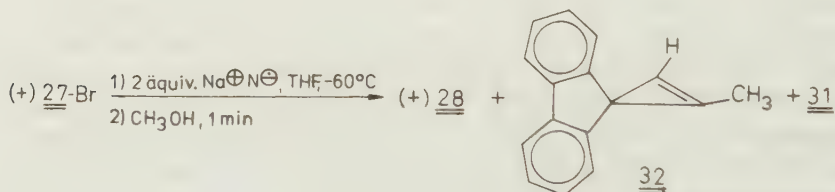


1 Äquiv. $\text{Li}^{\oplus} \text{N}^{\ominus}$
2 Äquiv. $\text{Li}^{\oplus} \text{N}^{\ominus}$

39.8% (60.2% Ret.) 21.2% ($[\alpha]_D^{23} = 12^{\circ}$) $\approx 10\%$
8.0% (-) 57.3% ($[\alpha]_D^{23} \approx 2^{\circ}$) $\approx 15\%$

Weitere Produkte traten mit Lithiumnaphthalid als Reduktionsmittel nicht in Erscheinung.

Natriumnaphthalid führte dagegen in Ausbeuten um 20 % zu einem vollkommen neuen Produkt: 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropen (32).

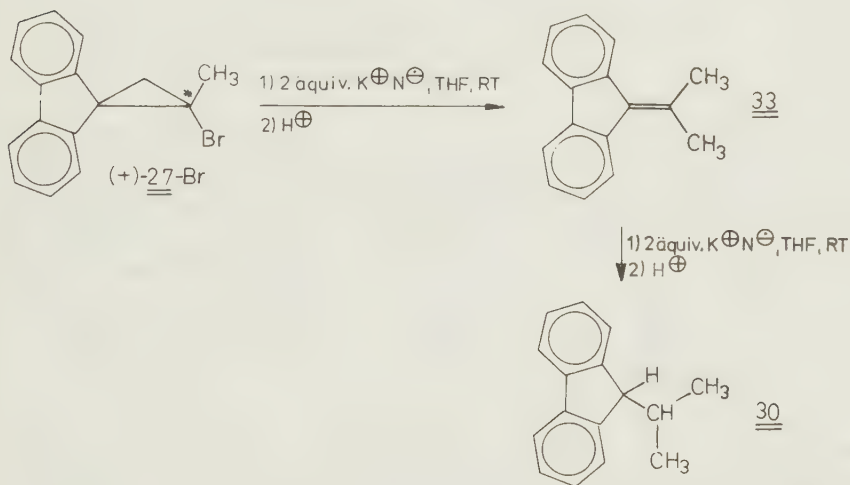


37.4% ($[\alpha]_D^{23} -16.4^{\circ}$) 16,8% $\leq 5\%$

32 machte sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Methyldublett ($J \approx 1.2$ Hz) bei $\delta = 1.15$ ppm bemerkbar, während das Vinylproton unter den Signalen der aromatischen Protonen lag. Eine weitere Identifizierung erlaubte das IR-Spektrum⁶⁵⁾ mit einer für Cyclopropene typischen, sehr schwachen Vinyl-C-H-Streckschwingung bei 3040 cm^{-1} und einer C=C-Schwingung bei 1795 cm^{-1} .

Auch Kalium als Gegenion sorgte für Überraschungen. So führte die Umsetzung mit 5 Äquivalenten Kaliumnaphthalid bei Raumtemperatur ausschließlich zu 9-Isopropylfluoren (30), dessen Zustande-

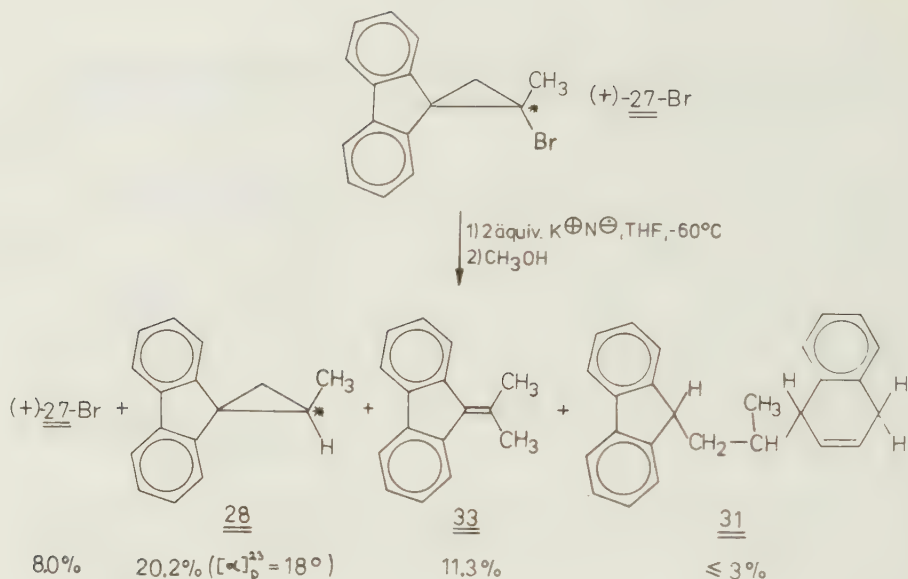
kommen ein weiterer Versuch mit 2 Äquivalenten Kaliumnaphthalid, der in hohen Ausbeuten 9-Isopropylidenfluoren (33) ergab, zu klären vermochte.



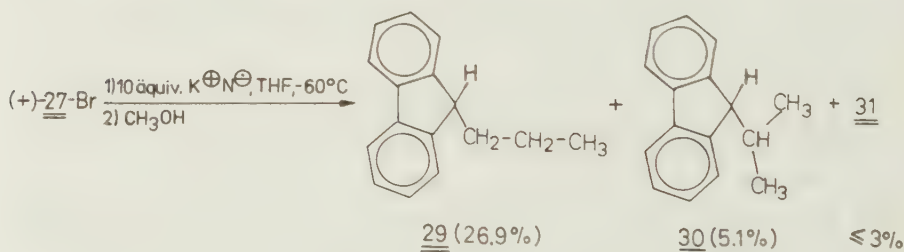
30 entstand offensichtlich durch Reduktion des Olefins 33 mit überschüssigem Naphthalid.

Zugabe von nur 1 Äquivalent Kaliumnaphthalid zu 27-Br führte zu einer 1 : 1 Mischung aus Ausgangsbromid und 33. Weitere Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Zurückgewonnenes Ausgangsbromid wies im Gegensatz zur Lithiumnaphthalid-Reduktion immer 100 % Retention der Konfiguration auf. Bei Raumtemperatur gelang es nicht, den Kohlenwasserstoff 28 auch nur in Spuren nachzuweisen. Dies änderte sich erst bei Absenkung der Reaktionstemperatur auf $-60^{\circ}C$.

Zugabe von 2 Äquivalenten Kaliumnaphthalid führte nun neben 8 % Ausgangsbromid zu 20 % (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 18^{\circ}$, 11 % Olefin 33 und sehr wenig Kopplungsprodukt 31.



Reduktion mit 10 Äquivalenten Kaliumnaphthalid bei -60°C ergab schließlich 9-n-Propylfluoren (29) und 9-Isopropylfluoren (30) im Verhältnis 5 : 1.



Wie eingangs erwähnt, betraf das ursprüngliche Interesse das Ausmaß an Retention der Konfiguration, also den Drehwert von 28. Tabelle 7 faßt alle Versuche zusammen, die zu meß- und wägbaren Mengen an $(+)\text{-}\underline{28}$ führten. Sie beinhaltet auch Verdünnungsversuche und "inverse" Zugaben.

Tabelle 7: Drehwerte von 28 bei der Reduktion von 27-Hal mit Alkalimetallnaphthalid

<u>27</u> -Hal	MN	Zugabe ^{a)}	f _{R-Hal}	f _{MN}	f _{ges} ^{b)}	Äquiva- lente	T °C	28 %	[α] _D ²³	c(Ac- ton)
Br	Li	"normal"	1	1	1	0.8	22	16.0	12.2 ^{c)}	2.008
Br	Li	"normal"	1	1	1	2.0	- 60	57.3	1.9	3.576
Br	Na	"normal"	1	1	1	2.0	- 60	37.4	16.4	2.352
Br	K	"normal"	1	1	1	2.0	- 60	20.2	18.0	1.248
Br	Li	"invers"	1	1	1	1.0	0	10.2	0.19	1.324
Br	K	"verdünnt"	10	2.5	25	1.0	22	17.2	13.3	0.710
Br	Li	"verdünnt"	3.3	10	33	1.0	- 22	9.4	4.6	1.166
Cl	Li	"invers"	1	1	1	1.0	0	15.7	0.24	1.940
Cl	K	"verdünnt"	10	2.5	25	1.0	22	11.1	3.6	6.460
Cl	K	"invers"	1	1	1	1.0	22	20.5	1.3	1.762

a) "normal" = 27-Hal vorgelegt, "invers" = MN vorgelegt.

b) siehe Tabelle 5

c) Weitere Werte: 11.8°, 12.2°, 13.0°, 11.8° bei Raumtemperatur und - 60 °C

2.4.2.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die komplexen Zusammenhänge zwischen Zugabemenge, Gegenion, Temperatur und Produktverteilung zwingen dazu, Teilaspekte gesondert herauszugreifen und zu betrachten.

Tabelle 7 zeigt bei "normalen" Umsetzungen analog zur 2,2-Diphenylverbindung 2-Br in der Reihe LiN < NaN < KN steigende Retentionen. "Inverse" Zugaben von Lithiumnaphthalid führten ebenso wie bei 2-Br zu weitgehender Racemisierung.

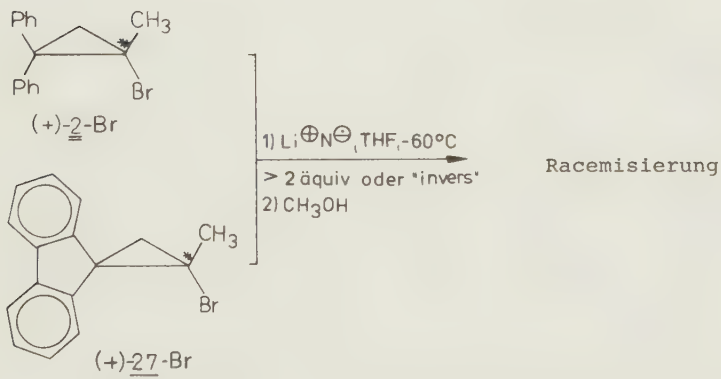
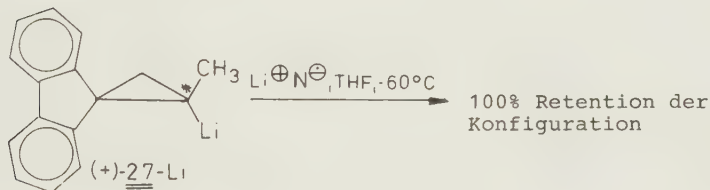
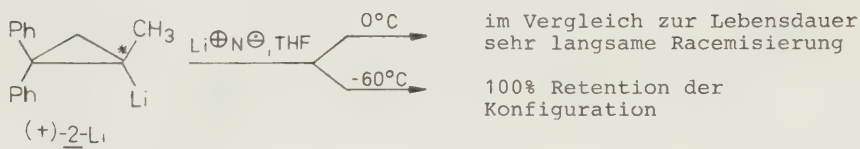
Verdünnungsexperimente mit Kaliumnaphthalid ergaben einen schwachen, mit Lithiumnaphthalid einen stärkeren Rückgang der Drehwerte. Die Chloride verhielten sich ebenfalls wie erwartet und zeigten gegenüber den Bromiden wesentlich verminderte Retentionen. Wiederum liegt somit eine starke Halogenabhängigkeit der Retention der Konfiguration vor.

Diese Ergebnisse bestätigen die Vorstellung, wonach das Auftreten von Retention bei der Reduktion akzeptorsubstituierter Cyclopropylhalogenide ausschließlich von der Qualität des Elektrophors, d. h. von dessen wirksamer Konkurrenz mit der C-Hal-Bindung um das erste Elektron, abhängt.

Daneben können aus den Beobachtungen bei der Umsetzung von (+)-27-Hal mit Naphthaliden eine Reihe weiterer Schlüsse gezogen werden.

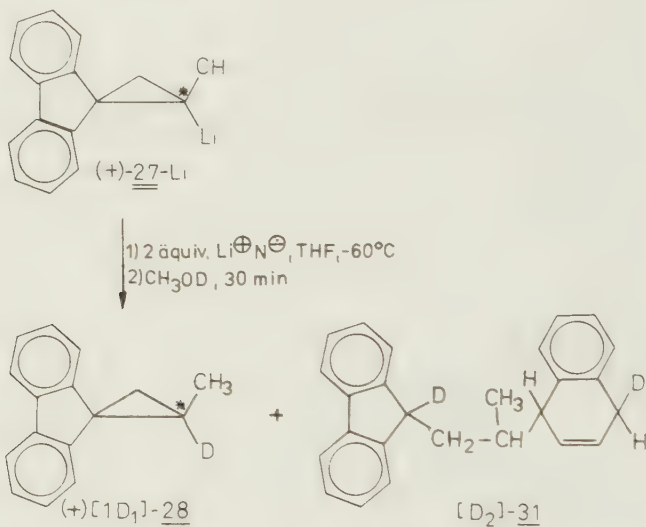
- a) Die erneut auffallende extreme Abhängigkeit der Retention der Konfiguration von Zugabemenge und -richtung mit Lithium als Gegenion, die Schneider³⁸⁾ bei 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Li) auf eine Racemisierung mit überschüssigem Naphthalid zurückführte, wurde noch einmal untersucht. Dabei ergab sich zwar eine Racemisierung von 2-Li, die jedoch mit einer Geschwindigkeit verlief, die viel zu langsam war, um bei einer Reaktionszeit von nur 1 min kompletten Verlust der Konfiguration bewirken zu können. Überdies ergaben Versuche mit 2-Li und 27-Li, die bei - 60 °C durchgeführt wurden, daß beide Cyclopropyllithiumverbindungen bei dieser Temperatur in Anwesenheit von Lithiumnaphthalid konfigurationsstabil waren, während 2-Br und 27-Br unter den gleichen Bedingungen mit überschüssigem Lithiumnaphthalid

oder bei "inverser" Zugabe racemisierten.

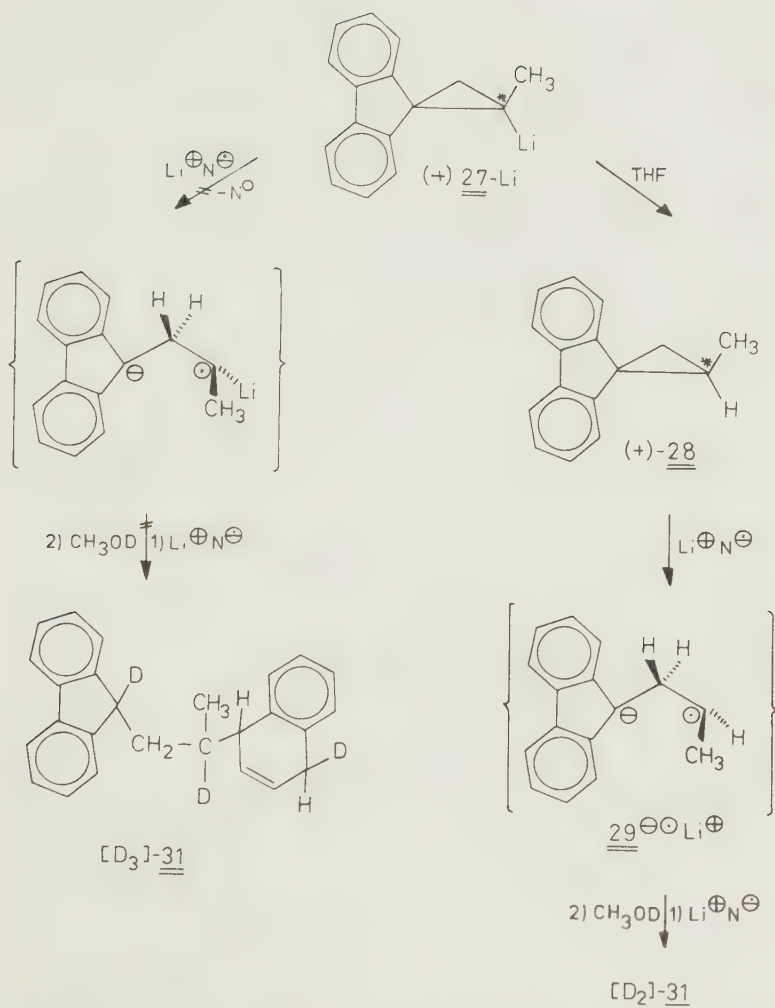


Dieser Sachverhalt belegt in eindeutiger Weise, daß der Verlust der Konfiguration bei der Umsetzung von (+)-2-Br bzw. (+)-27-Br mit überschüssigem Lithiumnaphthalid bzw. bei "inverser" Zugabe auf keinen Fall auf eine Racemisierung der Cyclopropyllithiumverbindungen zurückzuführen ist; die Racemisierung muß damit, da die Halogenide konfigurationsstabil sind, auf der Stufe der C-Hal-Radikalanionen erfolgen (siehe c)).

b) Bei der Umsetzung von (+)-27-Li, das durch Zugabe von 2.2-Äquivalenten t-Butyllithium zu (+)-27-Br hergestellt wurde, mit 2 Äquivalenten Lithiumnaphthalid bei - 60 °C führte die Deuterierung mit Methan[D]ol nach 30 min in 35 % Ausbeute zu > 95 % deuteriertem (+)-28 mit kompletter Retention der Konfiguration. Daneben konnte 12 % dideuteriertes 31 isoliert werden.



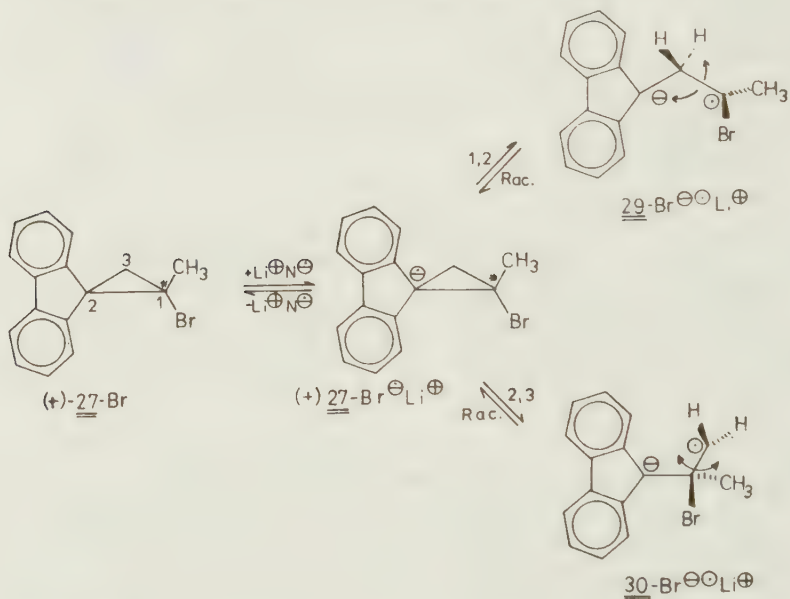
Aufgrund des hohen Deuterierungsgrades von (+)-28 in 1-Position und der Tatsache, daß 31 in der ursprünglichen 1-Position des Cyclopropanringes keinerlei Deuterium inkorporiert hatte, konnte [D₂]-31 nicht über (+)-27-Li entstanden sein, sondern stellt ein Folgeprodukt der Protonierung von (+)-27-Li durch das Lösungsmittel zu 28 dar. Ringöffnung der Cyclopropyllithiumverbindung und radikalische Kopplung mit Naphthalid hätte zu [D₃]-31 führen müssen.



Die beobachtete Halbwertszeit von $(+)\text{-}\underline{\underline{27}}\text{-Li}$ in Tetrahydrofuran bei -60°C und die Umsetzung von $(+)\text{-}\underline{\underline{28}}$ mit Lithiumnaphthalid, die nach Deuterierung ebenfalls zu $\text{[D}_2\text{]}\text{-}\underline{\underline{31}}$ führte, beweisen die Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus.

c) Die partielle Racemisierung von zurückgewonnenem (+)-27-Br nach der Umsetzung mit Lithiumnaphthalid, die bei (+)-2-Br weder bei der Reduktion mit Naphthaliden,³⁸⁾ noch mit Natrium in Ammoniak⁶⁴⁾ auftrat, stellt ein weiteres interessantes Phänomen dar.

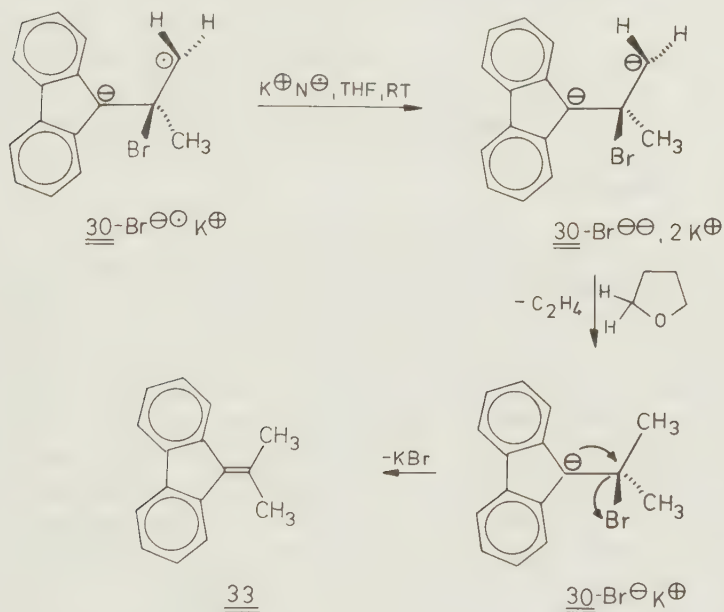
Um ein Absinken der Drehwerte durch Verunreinigungen auszuschließen, wurden mehrere Proben z. T. dreimal über PSC gereinigt, um sicherzustellen, daß ¹H-NMR- und MS-Spektren bis ins Detail mit authentischem Material übereinstimmten. CH-Analysen lieferten ebenfalls korrekte Werte, so daß bei der Umsetzung von (+)-27-Br mit Naphthaliden ein vorgelagertes Gleichgewicht berücksichtigt werden muß.



Schema 5a: Mechanismus der Racemisierung von optisch aktivem (+)-27-Br mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran

Rückreaktion der ringoffenen, halogenhaltigen Radikalanionen $\underline{29}\text{-Br}^{\bullet-}\text{Li}^+$ bzw. $\underline{30}\text{-Br}^{\bullet-}\text{Li}^+$ führt nach Rotation um Einfachbindungen zu racemischem 27-Br.

- d) Die Ergebnisse der Umsetzung von (+)-27-Br mit 2 Äquivalenten Kaliumnaphthalid, die ausschließlich zu Isopropylidenfluoren (33) führten, bestätigten das Vorliegen obigen vorgelagerten Gleichgewichts. Bei Raumtemperatur ist Kaliumnaphthalid offensichtlich als einziges Naphthalid in der Lage, das Bromtrimethylenradikalanion $\underline{30}\text{-Br}^{\ominus\ominus}, \text{K}^{\oplus}$ zum Bromtrimethylenanion $\underline{30}\text{-Br}^{\ominus\ominus}, 2\text{K}^{\oplus}$ zu reduzieren, dessen Alkylkaliumposition spontan von Tetrahydrofuran zu $\underline{30}\text{-Br}^{\ominus}, \text{K}^{\oplus}$ protoniert wird.⁶⁶⁾ Anschließend Eliminierung von $\text{Br}^{\ominus}$ führt zu 33.



Schema 5b: Mechanismus der Isopropylidenbildung bei der Umsetzung von 27-Br mit Kaliumnaphthalid bei Raumtemperatur.

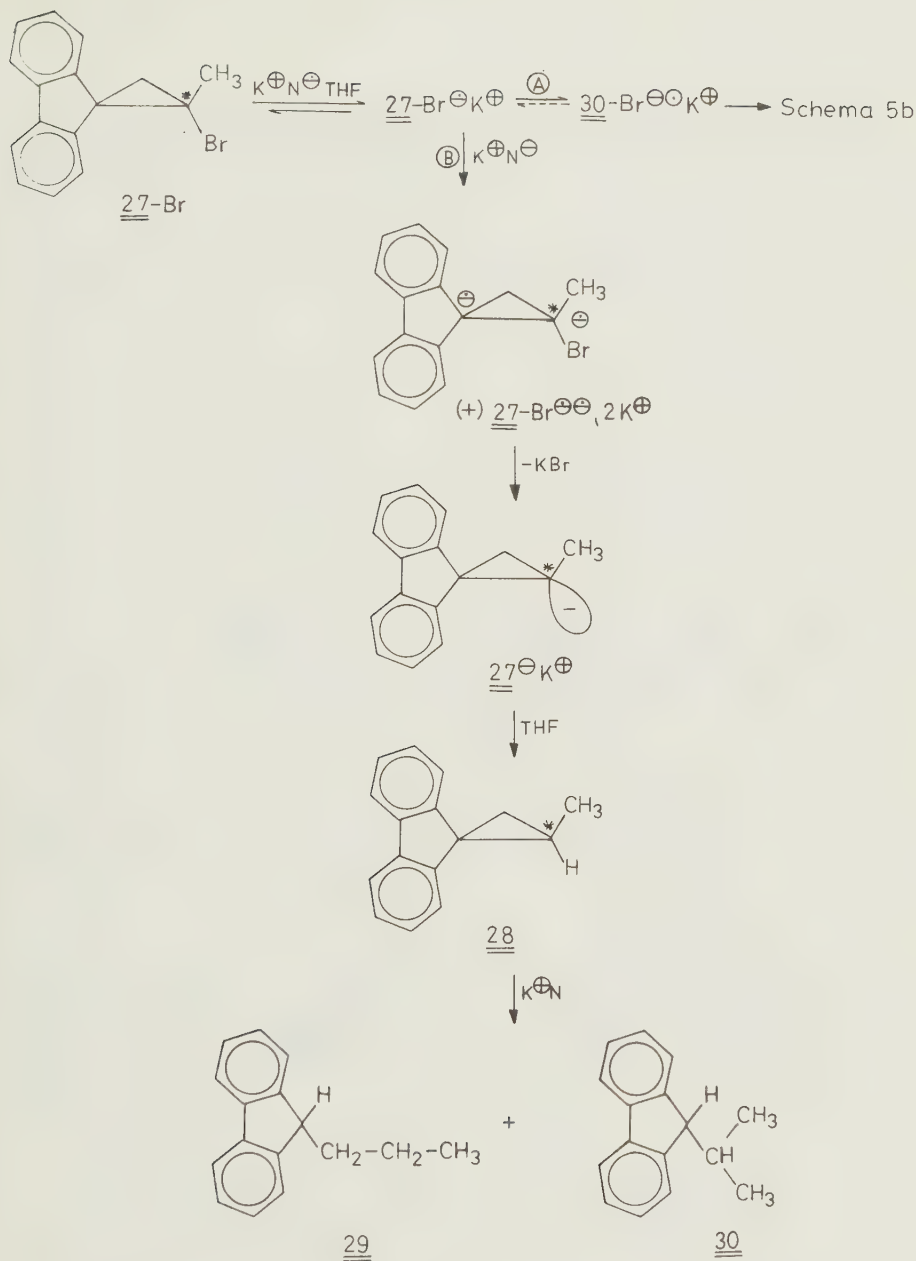
Bei mehr als 2 Äquivalenten Kaliumnaphthalid wird das Olefin 33 sofort zu 9-i-Propylfluoren (30) weiterreduziert.

Absenken der Reaktionstemperatur auf -60°C unterdrückt die Dianionbildung offensichtlich weitgehend und es entsteht bevorzugt $\underline{27}^{\oplus}\text{K}^{\oplus}$. Dieses deprotoniert Tetrahydrofuran zu 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28), das seinerseits mit Kaliumnaphthalid den Ring zu 9-n-Propylfluoren (29) und 9-i-Propylfluoren (30) im Verhältnis 10 : 1 öffnet (vgl. 2.4.2.1). Dennoch gebildetes Dianion $\underline{30}\text{-Br}^{\oplus\oplus}, 2\text{K}^{\oplus}$ ergibt über das Olefin 33 ebenfalls 30, so daß 29 und 30 insgesamt im Verhältnis ca. 5 : 1 gefunden werden.

Weg A wird bei Raumtemperatur eingeschlagen, während B bei -60°C die Hauptreaktion darstellt. Die Reversibilität von Weg A bei der Umsetzung mit Lithiumnaphthalid erklärt nicht nur die partielle Racemisierung von $(+)\text{-}\underline{27}\text{-Br}$, sondern auch die relativ geringen Drehwerte von 28, die dann auf die Reduktion bereits teilweise racemischen Bromids zurückzuführen sind. (Schema 5c)

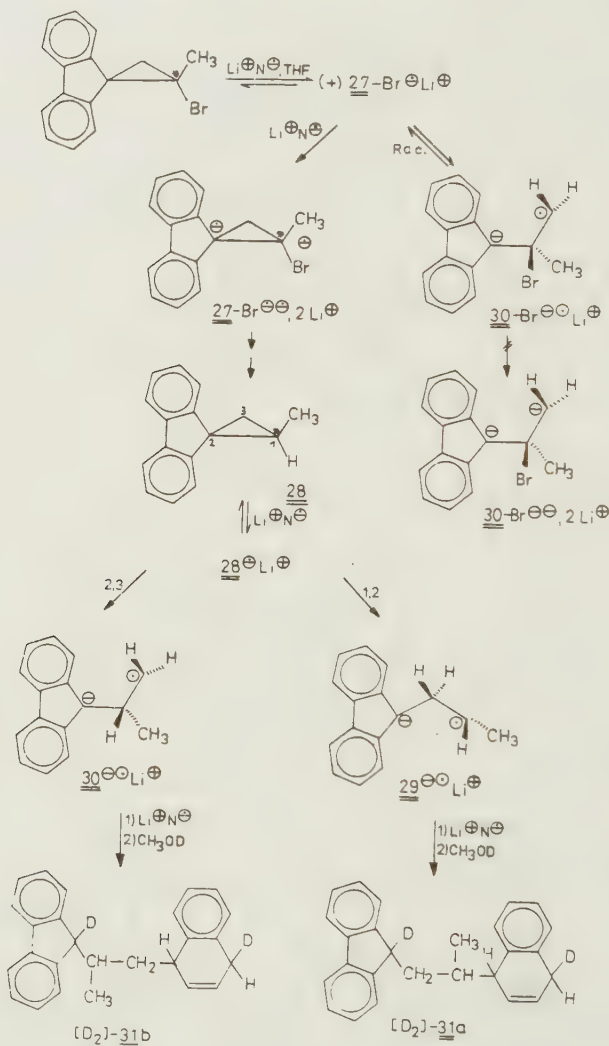
- e) Natriumnaphthalid zeigt nur geringfügig niedrigere Retentionen als Kaliumnaphthalid, aber es bildet mit 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (32) ein neues Nebenprodukt, das formal durch HBr-Abspaltung aus $(+)\text{-}\underline{27}\text{-Br}$ entstanden ist. Isopropylidenfluoren (33) kann offensichtlich nicht gebildet werden, da Natriumnaphthalid als schwächstes Reduktionsmittel unter den Naphthaliden nicht in der Lage ist, $\underline{30}\text{-Br}^{\oplus\oplus}, \text{Na}^{\oplus}$ zum Dianion $\underline{30}\text{-Br}^{\oplus\oplus}, 2\text{Na}^{\oplus}$ zu reduzieren, wie dies bei Kaliumnaphthalid geschieht. Andererseits kann 32 nicht aus $\underline{27}^{\oplus}\text{Na}^{\oplus}$ entstanden sein, da dieses spontan vom Lösungsmittel zu 28 protoniert wird, das wiederum den Ring zu 29 und 30 öffnet. Im entscheidenden Reaktionsschritt muß daher eine Halogenbeteiligung gefordert werden. Wie diese allerdings aussieht, ist ungeklärt.

- f) Das Auftreten von ringoffenen Kopplungsprodukten mit Naphthalinradikalanionen des Typs 31 beweist eindeutig das intermediäre Auftreten von Trimethylenradikalanionen. Dabei zeigen höhere Ausbeuten an 31 mit Lithium- und äußerst geringe mit Kaliumnaphthalid noch einmal, daß ersteres nicht in der Lage



Schema 5c: Mechanismus der Umsetzung von optisch aktivem (+)-27-Br mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur (A) und bei -60°C (B).

ist, das Bromtrimethylenradikalanion $\underline{\underline{30}}\text{-Br}^{\ominus\ominus}, \text{M}^{\oplus}$ zum Dianion zu reduzieren und damit aus dem Gleichgewicht zu entfernen.



Schema 5d: Mechanismus der Umsetzung von optisch aktivem (+)- $\underline{\underline{27}}\text{-Br}$ mit Lithiumnaphthalid bei $\leq -60^\circ\text{C}$. Abfangreaktion der Trimethylenradikalanionen $\underline{\underline{29}}^{\ominus\bullet}$ und $\underline{\underline{30}}^{\ominus\bullet}$ mit Naphthalinradikalanionen.

Die Ausbeuten an 31 nehmen bei sinkender Temperatur und/oder steigender Verdünnung zugunsten von 28 ab, da beide Faktoren bimolekulare Reaktionen verlangsamen. Die Analyse eines 400 MHz-¹H-NMR-Spektrums der Kopplungsprodukte 31 zeigte, daß nahezu ausschließlich [D₂]-31a als 1 : 1 Diastereomerenpaar vorlag.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Fluorenylhalogenide (+)-27-Hal mit Alkalimetallnaphthaliden unter geeigneten Bedingungen zum Cyclopropan 28 führen, das eine hohe Retention der Konfiguration aufweist. Dies ist nur mit einem primären Elektronentransfer in das Fluorenylcyclopropylsystem zu erklären, das erfolgreich mit der C-Hal-Bindung um das erste Elektron konkurriert.

Gleichzeitig entstand durch eine Vielzahl von Nebenreaktionen ein komplexer Reaktionsverlauf, der vollkommen neue Fragen aufwarf. So bedurfte die Stabilität von Cyclopropankohlenwasserstoffen und -anionen gegenüber Elektronendonatoren dringend einer Untersuchung, da offensichtlich auch mit den Kohlenwasserstoffen und den Lithiumverbindungen Reaktionen ablaufen, die mit den bei den Halogeniden zunächst beobachteten und - scheinbar - zu mechanistischen Spekulationen führenden, eng verwandt sind, ja, die ersteren bestätigen.

Tabelle 7 enthält nur die Drehwerte von (+)-28, nicht aber die prozentualen Angaben der Retentionen, die für einen direkten Vergleich zwischen dem Fluorenyl-(27-Hal) und dem Diphenylelektrophor (2-Hal) nötig wären. Die Ursache für das Fehlen dieser Angaben zum jetzigen Zeitpunkt wird im nächsten Kapitel erläutert.

3. Retention der Konfiguration bei der Protonierung bzw. der Carboxylierung von Cyclopropylanionen

Da Cyclopropylnatrium und -kaliumverbindungen in Tetrahydrofuran nicht existenzfähig sind,⁶⁶⁾ erstreckt sich diese Untersuchung ausschließlich auf Lithiocyclopropane, welche durch Halogenmetallaustausch mit Butyllithium, der sämtlichen Literaturangaben zufolge mit einem hohen Ausmaß an Retention erfolgt,^{38,44, 67,68)} aus den Bromiden leicht zugänglich sind.

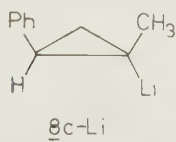
Zwei Methoden stehen zur Auswahl: Die eine ist billig und benutzt 1.0 - 1.2 Äquivalente n-Butyllithium mit dem Nachteil, eine dem Cyclopropylbromid entsprechende Menge an n-Butylbromid freizusetzen; die andere ist wesentlich teurer und bedient sich 2.0-2.2 Äquivalente t-Butyllithium mit dem Vorteil, selbst bei - 100 °C Butylbromid-freie Cyclopropyllithiumlösungen zu produzieren, da das zweite Äquivalent t-Butyllithium mit entstandenem t-Butylbromid augenblicklich zu Isobuten und Lithiumbromid weiterreagiert.⁴⁸⁾ (Siehe 2.1.2)

3.1 Die Lebensdauer von Cyclopropyllithiumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln

Dimethoxyethan (DME), Ether und Tetrahydrofuran (THF) sind im Labor gebräuchliche etherische Solventien, wobei Cyclopropyllithiumverbindungen in DME im Gegensatz zu THF und Ether nicht beständig sind.⁴⁴⁾ Die Stabilitätsreihenfolge lautet DME << THF < Ether.

Seyferth und Cohen⁴⁵⁾ gaben für unsubstituiertes Cyclopropyllithium in Ether bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von 138 h, für n-Butyllithium von 153 h an. In Tetrahydrofuran verringern sich diese Werte auf 3 bzw. 2 h.⁶⁹⁾ s- bzw. t-Butyllithium sind noch wesentlich instabiler und weisen bei Raumtemperatur selbst in Ether nur eine Lebensdauer < 30 min auf.⁷⁰⁾

Die Beständigkeit von Cyclopropyllithiumverbindungen in Tetrahydrofuran hängt offensichtlich von mehreren Faktoren ab, doch sind auch hier sekundäre Anionen generell stabiler gegen Protonierung als tertiäre. Für 1-Lithio-1-methyl-2-phenylcyclopropan (8c-Li) wurde eine Zerfallskinetik bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, deren Ergebnisse für tertiäre Cyclopropyllithiumverbindungen repräsentativ sein dürften.

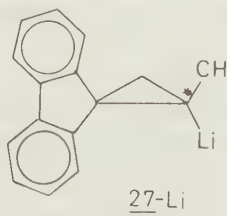
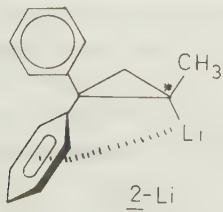


T °C	$\tau_{1/2}$ (THF)
22	< 10 s
- 20	≈ 25 min
- 40	≈ 40 min
- 80	> 24 h

So liegt die Lebensdauer von 1-Lithio-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (27-Li) bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran ebenfalls im Sekundenbereich (in Ether bei wenigen Minuten),²⁶⁾ bei - 80 °C dagegen beträgt die Halbwertszeit mindestens 6 h.

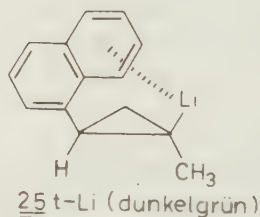
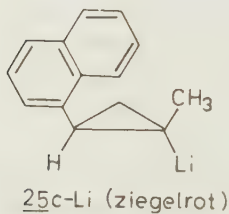
Ein Vergleich von 27-Li mit 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Li) zeigt für letzteres eine wesentlich erhöhte Lebensdauer. So kann 2-Li nach 20 min bei - 8 °C noch in 39 % Ausbeute carboxyliert werden,⁴⁴⁾ während 27-Li nach 20 min bei - 40 °C keine Carbonsäure mehr ergibt.

Diese Stabilisierung von 2-Li gegenüber 27-Li ist möglicherweise auf eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumatom und der π -Elektronenwolke eines Phenylringes zurückzuführen, die bei der Spiroverbindung 27-Li aus sterischen Gründen nicht möglich ist.



Dixon⁷¹⁾ griff bei der Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums von Fluorenyllithium ebenfalls auf Lithium- π -Elektronenwechselwirkungen zurück und auch Posner⁷²⁾ diskutierte diese Möglichkeit.

Einen deutlichen Hinweis auf die Existenz einer Li- π -Wechselwirkung gaben die 1-Lithio-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropane (25-Li). Während 25c-Li in Tetrahydrofuran eine ziegelrote Farbe aufweist, zeigt 25t-Li stets die intensivgrüne Färbung der Naphthalinradikalanionen.



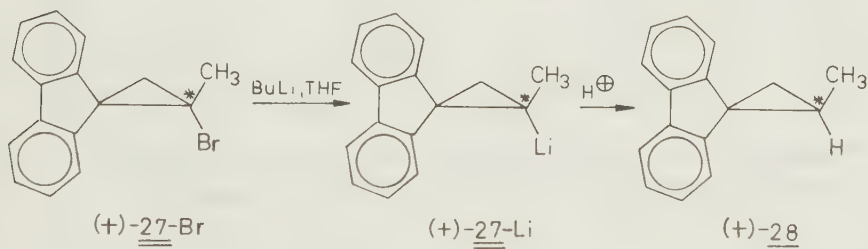
Offensichtlich kann bei 25t-Li ein beträchtlicher Teil der negativen Ladung auf das π -System des Naphthylsubstituenten übertragen werden. Diese Stabilisierung macht sich auch in einer höheren Lebensdauer von 25t-Li gegenüber 25c-Li bemerkbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß alle Elektrophor-substituierten sekundären Cyclopropyllithiumverbindungen, die wir untersuchten, bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran weit instabiler waren als das unsubstituierte Anion ($\tau_{1/2} \sim 3$ h).⁶⁹⁾ Die Lebensdauer tertiärer Cyclopropyllithiumverbindungen war noch wesentlich kürzer und bewegte sich im Sekundenbereich. Allen gemeinsam ist jedoch eine ausgeprägte Stabilität bei Temperaturen $\leq -80^\circ\text{C}$.

Es ist ratsam, durch Deuterierung bzw. Carboxylierung die Lebensdauer der einzelnen Anionen bei den gewünschten Umsetzungstemperaturen vorher nachzuprüfen.

3.2 Optisch aktives 1-Methyl-2,2-spirofluorenyl- und 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (28 und 3) via Halogenmetallaustausch

Über den Absolutdrehwert von (+)-28, der als Referenzwert zur Bestimmung der prozentualen Retention in Tabelle 7 benötigt wurde, gab es keine Literaturangaben. Den bequemsten Weg, zu Daten zu gelangen, stellte der Halogenmetallaustausch bei (+)-27-Br mit anschließender Protonierung dar.



Es wurde daher optisch reines (+)-27-Br (1.0 molar in Tetrahydrofuran) bei verschiedenen Temperaturen mit 1.2 Äquivalenten n-Butyl- bzw. 2.2-Äquivalenten t-Butyllithium tropfenweise versetzt und die gelborange Anionlösung zu definierten Zeiten mit Methanol, Ethanol oder Methan[D]ol protoniert. Nach üblicher Aufarbeitung konnte (+)-28 in guten Ausbeuten in Form farbloser Nadeln aus Methanol erhalten werden. Die Drehwerte der analysenreinen Proben sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Entgegen den Erwartungen traten keine einheitlichen Drehwerte auf, sondern sie stiegen mit sinkender Reaktionstemperatur ohne Abhängigkeit von der Zeit.

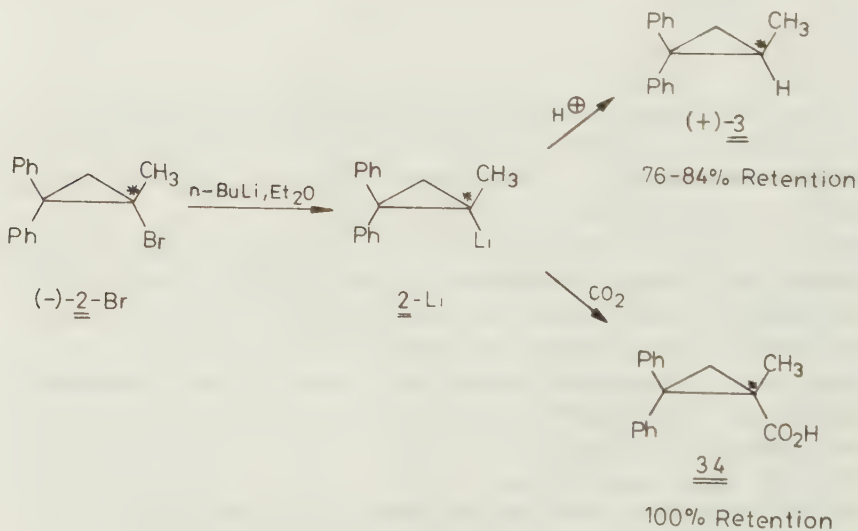
Weiterhin wurde aus der Reaktion mit 2.2 Äquivalenten t-Butyllithium bei - 60 °C 31 % Ausgangsbromid (+)-27-Br durch PSC zurückgewonnen, das nur noch 67.5 % der ursprünglichen optischen Aktivität aufwies!

Walborsky und Mitarbeiter⁴⁴⁾ erhielten bei der vergleichbaren Umsetzung von (+)-2-Br mit n-Butyllithium in Ether optisch

Tabelle 8: Halogenmetall austausch bei 27-Br mit Protonierung

Äquiv. BuLi	T °C	t[min]	$[\alpha]_D^{23}$	$[\alpha]_{365}^{23}$	c [Aceton]	H ⁺ (D ⁺)
2.2 t-BuLi	- 95	70	29.2	120.7	1.664	EtOH
2.2 t-BuLi	- 75	15	22.9	96.8	1.452	MeOD
2.2 t-BuLi	- 60	30	20.6	93.8	0.752	EtOH
1.1 n-BuLi/ Et ₂ O	- 10	10	16.0	64.0	2.124	MeOH
1.1 n-BuLi/ THF	0	5	15.6	-	1.576	MeOH
1.5 n-BuLi/ THF	22	5	15.2	-	2.176	H ₂ O

aktives (-)-3 mit 76 - 84 % Retention, während Schneider³⁸⁾ in Tetrahydrofuran bei 0 °C einen Wert von 89.8 % angibt.



Da Walborsky⁴⁴⁾ bei der Carboxylierung von 2-Li stets 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäure (34) mit 100 % Retention vor-

find, führte er die geringere Retention bei der Protonierung auf eine Verunreinigung mit Ausgangsbromid zurück.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, wurde (+)-2-Br bei verschiedenen Temperaturen mit Butyllithium umgesetzt.

Tabelle 9: Halogenmetallaustausch bei (+)-2-Br mit anschließender Protonierung

Äquiv. BuLi	Solvens	T °C	t [min]	% Ret	H [⊕] (D [⊕])	Lit.
2.2 t-BuLi	THF	- 60	40	99.8	MeOD	-
2.2 t-BuLi	THF	- 60	20	99.9	MeOH	-
1.1 n-BuLi	THF	0	15	89.3	EtOH	-
1.1 n-BuLi	Ether	20	15	83.6	H ₂ O	-
n-BuLi	THF	0	-	89.8	H ₂ O	38)
n-BuLi	Ether	35	-	76.0	H ₂ O	44)
n-BuLi	Benzol/ Pentan (1 : 1)	0	-	60.0	H ₂ O	44)

Wiederum wurden sämtliche Proben auf ihre Reinheit, insbesondere auf die Abwesenheit von Bromid (+)-2-Br überprüft.

Die Umsetzung bei - 60 °C führte zu einem Drehwert von $[\alpha]_{546}^{23} = 150.25^\circ$, was innerhalb der Meßgenauigkeit einer Retention von 100 % entspricht, einem Wert also, der bei höheren Reaktions-temperaturen nicht erreichbar war.

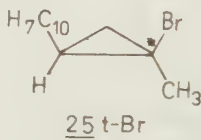
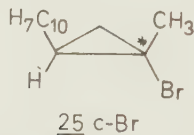
Eine weitere Versuchsreihe ergab bei der Carboxylierung von 2-Li, ohne Abhängigkeit von der Temperatur, stets 34 mit 100 % Retention.

Beide Beispiele weisen jedoch einen Nachteil auf. Die Bromide 2-Br und 27-Br sind zwar optisch aktiv, jedoch nicht cis/trans-isomer, so daß eine Racemisierung über Rotationen um Einfachbindungen ringoffener Zwischenstufen nicht feststellbar war.

Aus diesem Grund sollte versucht werden, optisch aktives 1-Brom-

1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (25-Br) zu synthetisieren, um neben einer evtl. über Doppelrotationen verlaufenden Racemisierung auch durch Einfachrotationen hervorgerufene cis/trans-Isomerisierungen unterscheiden zu können.

Racemisches 25c-Br und 25t-Br ergab allerdings bei der Umsetzung mit Butyllithium gefolgt von Protonierung ebenso wie die übrigen cis/trans-isomeren Cyclopropylbromide ausnahmslos die entsprechenden cis- bzw. trans-Cyclopropankohlenwasserstoffe, so daß der Versuch mit optisch aktivem 25-Br nur dazu dienen sollte, eine Racemisierung über Einfachrotationen ringoffener Zwischenstufen auszuschließen.

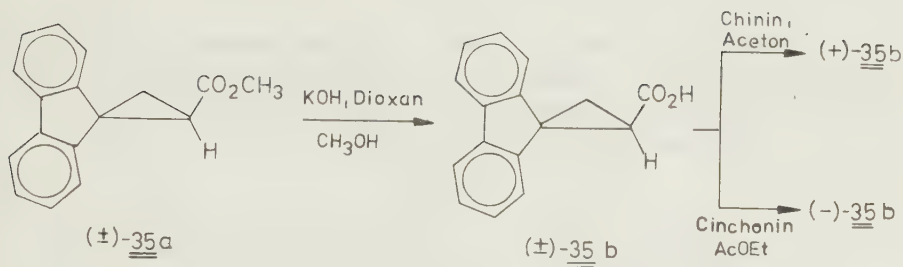


Zuvor mußte jedoch zur besseren Beurteilung der Werte von Tabelle 8 der immer noch unbekannte Absolutdrehwert von 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28) durch unabhängige Synthese ermittelt werden.

3.3 Der Absolutdrehwert von 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28)

Nachdem bei (+)-27-Br der Halogenmetallaustausch mit Butyllithium gefolgt von Protonierung keinen Aufschluß über den Absolutdrehwert von 28 geben konnte (Tabelle 8), mußte versucht werden, auf anderem Wege zum gewünschten Ergebnis zu gelangen.

Dazu wurde 9-Diazofluoren und Acrylsäuremethylester zu ($\pm$)-2,2-Spirofluorenylcyclopropan-carbonsäuremethylester (35a) umgesetzt. Verseifung lieferte die freie Säure 35b, die einer Racematspaltung durch Chinin in Aceton und Cinchonin in Essigester unterworfen wurde und beide Antipoden in, innerhalb der Fehlergrenze gleicher optischer Reinheit ergab.



Die Reduktion von (+)-35b erfolgte im wesentlichen nach Walborsky und Aronoff²⁶⁾ und führte in ca. 80 % Ausbeute zu (+)-28 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 15.9^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 65.5^\circ$.

Ein Vergleich mit Tabelle 8 zeigt, daß über Halogenmetallaus-tausch aus (+)-27-Br erhaltenes (+)-28 Drehwerte von $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 15.6 - 28.7^\circ$ erreicht hatte und damit zum Teil wesentlich über dem obigen Wert lag. Nun gibt es keine Gewähr für eine vollkom-mene Racematspaltung von Carbonsäuren durch optisch aktive Alka-loide, selbst wenn, wie bei 35b, nach sorgfältiger Arbeit prak-tisch identische Drehwerte für beide Antipoden erhalten werden. Glücklicherweise kann man sich auf einem anderen Wege Klarheit über die Enantiomerenreinheit verschaffen.

Sauerstoffhaltige Racemate bilden durch Komplexierung mit optisch aktiven, perdeuterierten Europiumkomplexen Diastereomerenpaare, die unter günstigen Bedingungen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch unter-schieden werden können.⁷³⁾ Es lag daher auf der Hand, die Säure-, Ester- oder Alkoholvorstufe von 28 diesbezüglich zu untersuchen. Als Shift-Reagens diente $\text{Tris}[3-(2,2,2\text{-trifluor-1-hydroxyethyliden})\text{-d-camphorato}]\text{europium}$, kurz $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ genannt (Merck).

In einem Vorversuch wurde (-)-35b und (+)-35b in Tetrachlorkohlenstoff mit steigenden Mengen $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ versetzt und am 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Ge-rät untersucht. Dabei konnte zwar eine Verschiebung der Signale beobachtet werden, aber keine Aufspaltung, die eine Zuordnung ermöglicht hätte. Ein weiterer Nachteil bestand in der schlech-ten Löslichkeit von 35b in Tetrachlorkohlenstoff, was bei dem hohen Substanzbedarf des 60 MHz-Gerätes zu schlecht aufgelösten Spektren führte.

Ideale Ergebnisse wurden schließlich mit den Estern (-)-35a und (+)-35a am 400 MHz ^1H -NMR-Gerät in Deuteriochloroform erzielt, das neben einem äußerst geringen Substanzbedarf auch den Vorteil einer hervorragenden Auflösung mit sich brachte.

3.3.1 Shift-Versuche mit 1,1-Spirofluorenylcyclopropan-carbonsäuremethylestern (35a) und $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ am 400 MHz ^1H -NMR-Gerät

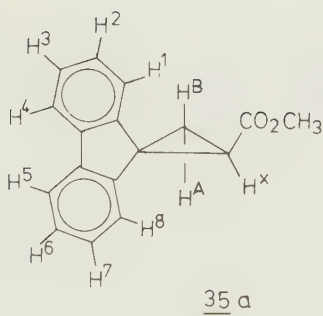
Nach den schlechten Erfahrungen mit den Carbonsäuren am 60 MHz-Gerät wurde (+)-35b und (-)-35b [$[\alpha]_D^{23} = -192.8^\circ$ ($c = 0.548$, Aceton)] mit etherischem Diazomethan quantitativ zu (+)-35a bzw. (-)-35a mit [$\alpha]_D^{23} = -156.0$ ($c = 1.606$, Aceton) umgesetzt. Beide Ester ergaben identische ^1H -NMR-Spektren. Anschließend erfolgte die Zugabe von wachsenden Mengen $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ in Deuteriochloroform mit nachfolgender Registrierung der Spektren.

Die chemischen Verschiebungen der beiden Diastereomerenpaare sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: (+)-35a und $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ in CDCl_3 (400 MHz ^1H -NMR)

$\text{Eu}(\text{TFC})_3^{\text{a)}$	$\Delta v (\text{Hz}), \text{H}^1$	H^A	H^B	H^X	OCH_3
0 μl	0	0	0	0	0
50 μl	2.8	~ 0.3	2.8	0.7	0.7
75 μl	3.4	~ 0.6	3.4	1.0	0.8
100 μl	4.1	-	-	-	1.0
150 μl	-	-	-	-	1.2
200 μl	-	-	-	-	1.4

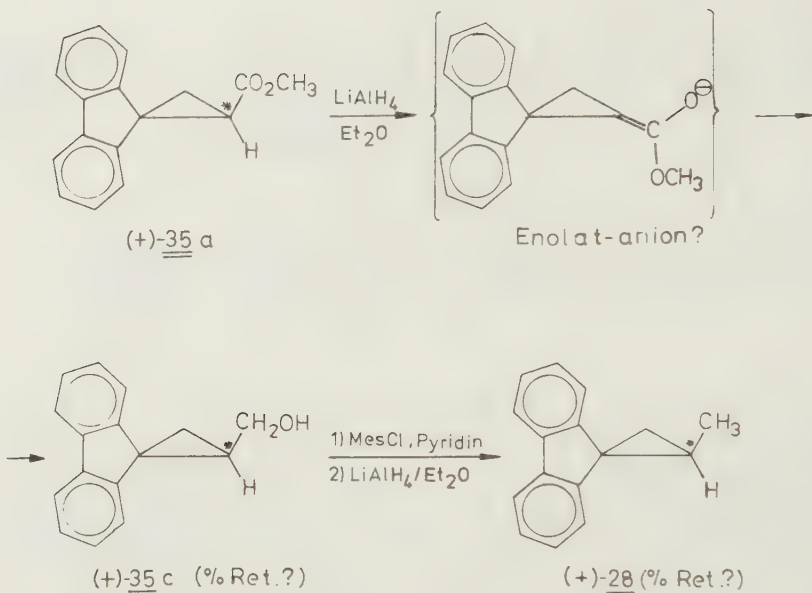
a) 25 mg/ml CDCl_3



Die Aufspaltung ist enorm, wenn man bedenkt, daß am 400-MHz-Gerät selbst Spektren mit einer Dehnung von 0.5 Hz/cm noch sauber aufgelöst sind und integriert werden können. Der stärkste Einfluß wird auf das ortho-Proton H-1 des zur Carboxylatgruppe cis-ständigen Teiles des Fluorenringssystems ausgeübt, das bei 100 μ l Eu(TFC)₃ bereits um 4.1 Hz aufspaltet. Dies kann allerdings nur bei 400 MHz-Spektren quantitativ ausgenützt werden, da hier sämtliche Aromaten-Protonen separat und mit auswertbaren Kopplungskonstanten erscheinen. Zu beachten ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen H-1 und H-8 von 0.545 ppm. Beide Signale bestehen aus einem Tripel-dublett (ddd) mit $J = 7.54, 1.22$ und 0.73 Hz (für ortho-, meta- und para-Kopplung).

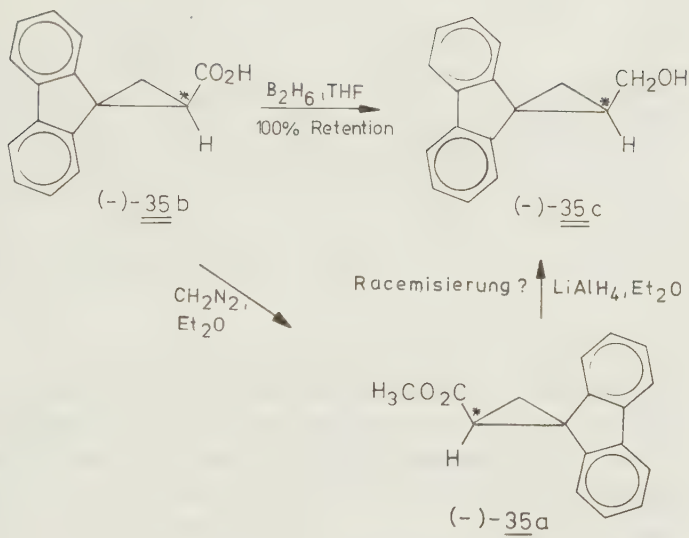
(-)-35a führte auch bei Zugabe von 100 μ l Eu(TFC)₃ zu keiner erkennbaren Aufspaltung von H-1, so daß 100 % optische Reinheit vorlag.

Trotzdem ergab die Reduktion von optisch reinem (+)-35b (+)-1-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (28), das einen Drehwert aufwies, der zum Teil erheblich unter den Werten von Tabelle 8 lag. Eine plausible Erklärung für diesen Sachverhalt konnte nur das Auftreten von partieller Racemisierung bei der Reduktion des Esters liefern, die über folgende Zwischenstufen verläuft.



Da der Ester (+)-35a ein enolisierbares H aufweist, könnte unter den Bedingungen der Lithiumaluminiumhydridreduktion partiell racemischer Alkohol 35c entstehen. Alle übrigen Schritte ermöglichen keine Veränderung am chiralen C-Atom und müssen daher unter 100 % Retention der Konfiguration ablaufen.

Um diesen Sachverhalt nachzuprüfen, wurde die Säure (-)-35b mit Diboran in Tetrahydrofuran zu (-)-35c reduziert und der Drehwert mit dem Ergebnis der Lithiumalanatreduktion von (-)-35a verglichen.

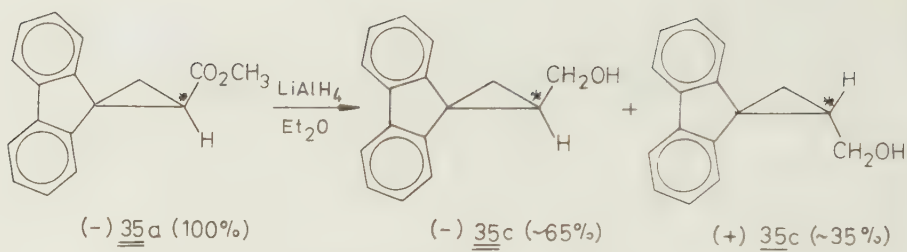


3.3.2 Optisch aktive 2,2-Spirofluorenylcyclopropan-carbon-säure (35b) und Diboran in Tetrahydrofuran

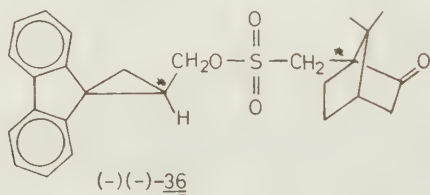
100 % optisch reines (-)-35b wurde mit Diboran in Tetrahydrofuran bei 0 °C in 96 % Ausbeute zu (-)-2,2-Spirofluorenylcyclopropylcarbinol ((-)-35c) reduziert, das einen Drehwert von $[\alpha]_D^{23} = -50.5^\circ$ aufwies.

Veresterung von (-)-35b mit Diazomethan führte zu (-)-35a, das in 89 % Ausbeute mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zu (-)-35c reduziert wurde und nurmehr einen Drehwert von $[\alpha]_D^{23} = -24.5^\circ$ aufwies. Damit war bewiesen, daß die Racemisierung auf der Stufe der Esterreduktion mit Lithiumalanat erfolgte. Diese Methode darf somit bei optisch aktiven Cyclopropylcarbonsäuren mit enolisierbarem α -H nicht angewandt werden!

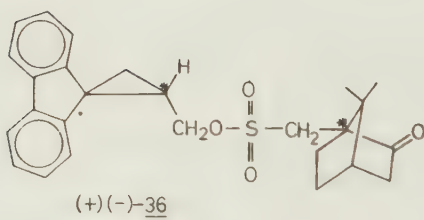
Die Reduktion von 100 % optisch reinem Ester (-)-35a mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte somit folgendes Ergebnis:



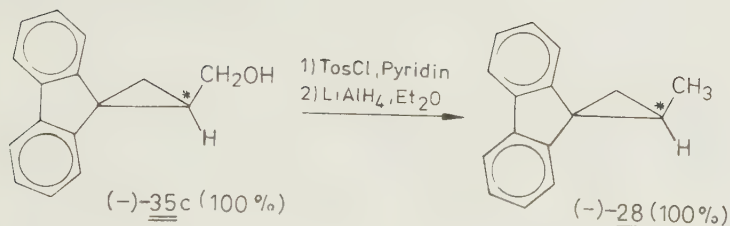
Nach Umsetzung des partiell racemischen Carbinols 35c mit (-)-Camphersulfonylchlorid konnte dieses Resultat auch ^1H -NMR-spektroskopisch durch Analyse der Diastereomerenpaare 36 bestätigt werden. Dabei spaltete die in Nachbarschaft zum Schwefel stehende CH_2 -Gruppe im Verhältnis 3 : 1 auf.



und



Die Überführung von optisch reinem (-)-35c ins Tosylat und Reduktion mit Lithiumalanat ergab schließlich (-)-28 mit $[\alpha]_{365}^{23} = 121.1^\circ$.

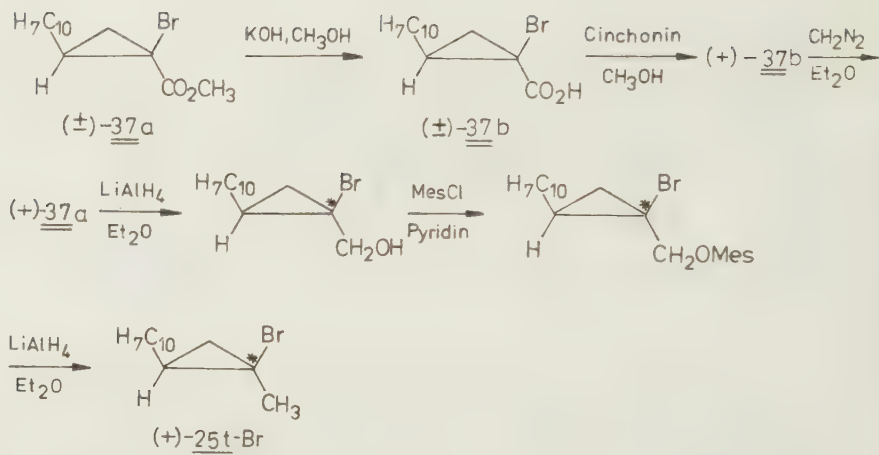


Die Absolutwerte von 28 betragen demnach $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 29.3^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 121.1^\circ$.

Die Protonierung von optisch aktivem 1-Lithio-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (27-Li) lieferte somit in Abhängigkeit von der Temperatur bis zu 50 % racemisches 28!

3.4 Protonierung und Carboxylierung von optisch aktivem r-1-Lithio-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan (25t-Li)

1-Bromnaphthalin wurde über die Grignardverbindung in 1-Naphtaldehyd überführt, aus dem nach Hydrazinolyse des Azins 1-Naphtaldehydrazon gewonnen werden konnte. Dehydratisierung durch gelbes Quecksilberoxid führte zu α -Naphthylidiazomethan, das mit 2-Bromacrylsäuremethylester stereospezifisch (+) r-1-Brom-c-2-(α)-naphthylcyclopropan-carbonsäuremethylester (37a) ergab. Der Verseifung des Esters schloß sich eine Racematspaltung der Carbonsäure 37b mit Cinchonin in Methanol an, aus der (+)37b äußerst mühsam und in nur 16 % Ausbeute gewonnen werden konnte. Veresterung mit Diazomethan führte zu (+)-37a, das mit Lithiumalanat zum Alkohol reduziert wurde, der nach Überführung ins Mesylat und erneuter Lithiumalanatreduktion schließlich (+)25t-Br mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 266.5^\circ$ ($c = 1.502$ in Aceton) ergab.



(+)-25t-Br wurde in Analogie zu (+)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenyl- und (+)-1-Brom-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (2-Br und 27-Br) unter verschiedenen Bedingungen mit Butyllithium umgesetzt und 25t-Li anschließend protoniert (deutert) bzw. carboxyliert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Die Ausbeuten an optisch aktivem 26 betrugen nach der Mikrodestillation im Hochvakuum bei 1.0 mmol-Ansätzen 45 - 55 %. Die Abwesenheit von Ausgangsbromid (+)-24t-Br wurde durch ¹H-NMR- und MS-Spektren sowie teilweise auch durch CH-Analyse überprüft und sichergestellt. Die Carboxylierung von (+)-25-Li führte je nach Temperatur zu 33 - 96 % (+)-r-1-Methyl-t-2(α)-naphthylcyclopropan-carbonsäure (38) mit jeweils 100 % Retention der Konfiguration.

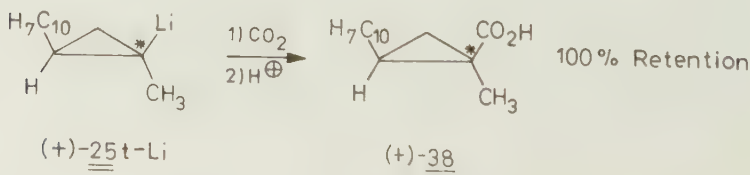


Tabelle 11: Halogenmetall austausch bei (+)25t-Br mit Protonierung und Carboxylierung

$\bar{X}q$ R-Li	$C_{R-Hal}^{a)}$	T °C	t [min]		$[\alpha]_{365}^{23}$	c [Aceton]
1.1 n-Bu	0.4 m	- 70	10	MeOH	104.1	0.461
1.1 n-Bu	0.4 m	- 80	105	MeOH	16.0	0.966
2.2 t-Bu	0.4 m	- 80	10	EtOH	57.9	0.446
2.2 t-Bu	0.2 m	- 80	80	EtOH	14.8	0.621
2.2 t-Bu	0.2 m	- 80	5	MeOH	23.1	1.283
2.2 t-Bu	0.2 m	- 80 ^{b)}	25	MeOH	34.4	1.112
2.2 t-Bu	0.2 m	- 80 ^{b)}	50	MeOH	26.3	0.890
2.2 t-Bu	0.2 m	- 80 ^{b)}	105	MeOD/ MeOH ^{c)}	35.2	0.991
2.2 t-Bu	0.1 m	- 80	15	MeOD	-10.4	2.726 ^{d)}
2.2 t-Bu	0.2 m	-100	40	CO ₂	201.0 ^{e)}	1.464
2.2 t-Bu	0.2 m	- 78	15	CO ₂	199.2 ^{e)}	2.172
2.2 t-Bu	0.1 m	- 35	30	CO ₂	199.7 ^{e)}	0.756
4.0 t-Bu	0.2 m	- 78	60	DC1/ D ₂ O	11.5	1.806
2.2 t-Bu	0.4 m	-110	15	MeOD ^{f)}	-13.2	2.418
2.2 t-Bu	0.1 m	22	15	MeOD ^{g)}	11.1	1.420

a) Molarität in THF;

b) ± 1 °C Kryostat;

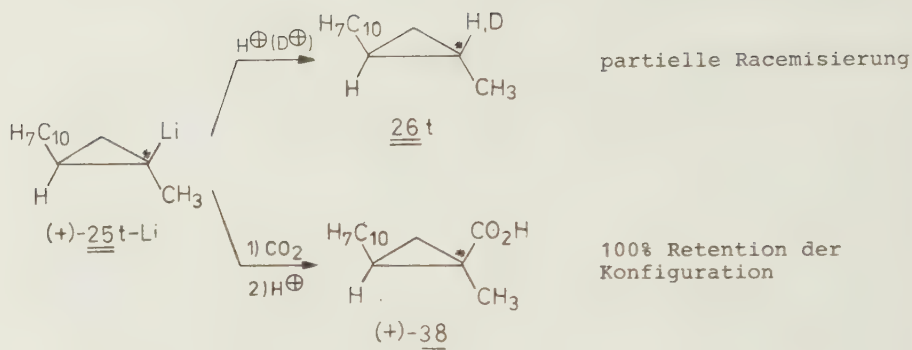
c) halber Ansatz deuteriert mit D > 95 %;

d) in Cyclohexan;

e) $[\alpha]_D^{23}$

f) D > 95 %

g) kein D-Einbau nachweisbar



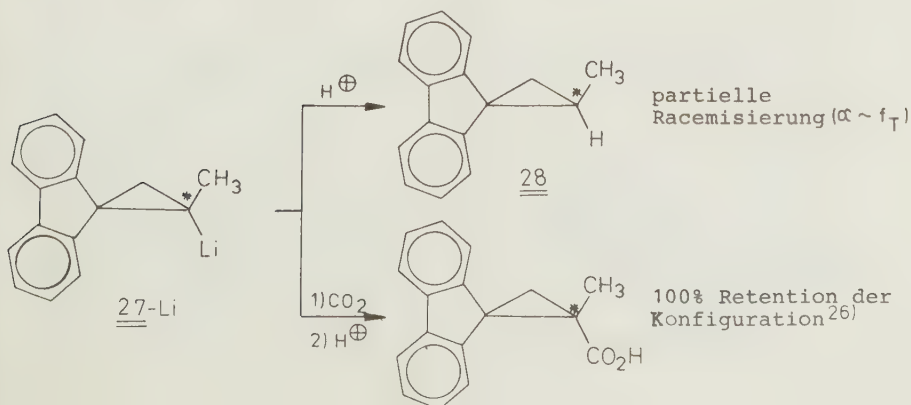
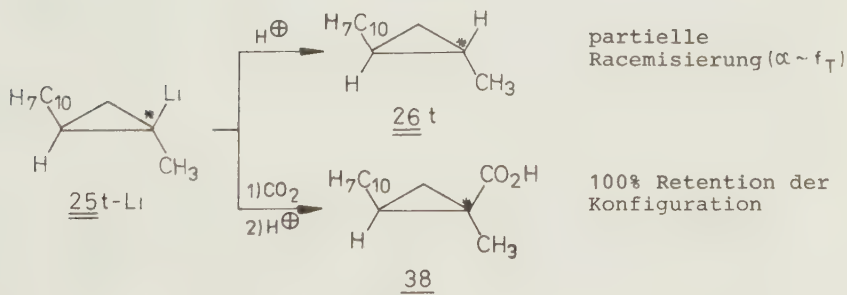
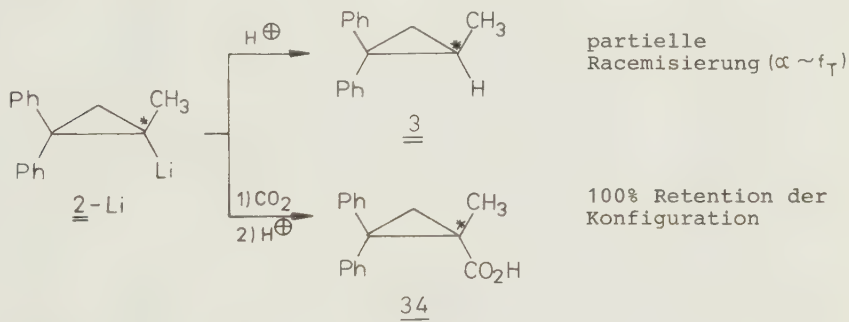
Nachdem die Protonierung von 25t-Li ausschließlich zu 26t führte, kann die beobachtete partielle Racemisierung, sofern sie über ringoffene Zwischenstufen verläuft, nur über Doppelrotation eingetreten sein.

3.5 Zusammenfassung und Diskussion

cis/trans-isomere Cyclopropyllithiumverbindungen ergeben bei der Protonierung und Carboxylierung die entsprechenden Kohlenwasserstoffe bzw. Carbonsäuren mit 100 % Retention der Konfiguration. Optisch aktive Cyclopropyllithiumverbindungen lassen sich ebenfalls mit 100 % Retention der Konfiguration ohne Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit carboxylieren. Aus diesen Beobachtungen kann in Übereinstimmung mit der Literatur⁴⁴⁾ der Schluß gezogen werden, daß Cyclopropyllithiumverbindungen, die an C-1 keinen Akzeptor tragen,³¹⁾ konfigurationsstabil sind.

Trotz dieser unbestreitbaren Tatsache tritt bei der Protonierung der 2- bzw. 2,2-Elektrophor-substituierten optisch aktiven Verbindungen 2-Li, 25t-Li und 27-Li eine beträchtliche Abhängigkeit

der optischen Reinheit der resultierenden Kohlenwasserstoffe von der Temperatur, nicht aber von der Reaktionszeit auf: Wie Tabelle 8 zeigt, führt die Protonierung von optisch aktivem 1-Lithio-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (27-Li) in Tetrahydrofuran bei Temperaturen unterhalb -80°C zu 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28) mit 100 % Retention, während bei Raumtemperatur nur noch 52 % Retention der Konfiguration beobachtet wird und die Werte mit sinkender Temperatur kontinuierlich zunehmen.



Die Unabhängigkeit der Retention von der Reaktionszeit beweist erneut die Konfigurationsstabilität der Cyclopropyllithiumverbindungen, wogegen die Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, daß die Ursache für die Racemisierung bei der Protonierung auf die Protonierungsreaktion selbst zurückzuführen sein muß. Dabei scheint das Protonierungsreagens keinen Einfluß auf die optische Reinheit der Cyclopropane auszuüben, wie Versuche mit Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran und Deuteriumchlorid in D_2O zeigten.

Aus diesem Sachverhalt ergeben sich nun Schwierigkeiten für die Festlegung der prozentualen Retentionen bei den Umsetzungen der optisch aktiven Cyclopropylhalogenide mit Naphthalinradikalanionen. Da stets die Drehwerte der Kohlenwasserstoffe gemessen wurden und diese aus den Anionen durch Protonierung hervorgehen, stellt sich die Frage, ob die prozentuale Retention auf den Absolutdrehwert des Cyclopropane oder auf den (kleineren) Maximalwert der Butyllithiumreduktion bei der gegebenen Temperatur bezogen werden soll.

Anders ausgedrückt, wenn 27-Li bei der Protonierung bei Raumtemperatur zu ca. 50 % racemisiert und die Umsetzung von 27-Br mit Lithiumnaphthalid bei derselben Temperatur den Kohlenwasserstoff 28 mit 40 % Retention ergibt, so muß die Retention in Wirklichkeit viel größer sein, da 28 ja durch Protonierung aus 27-Li entstand.

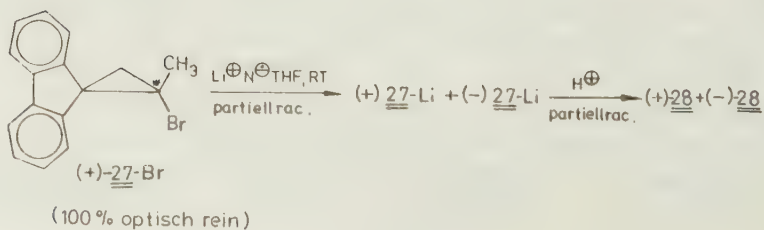
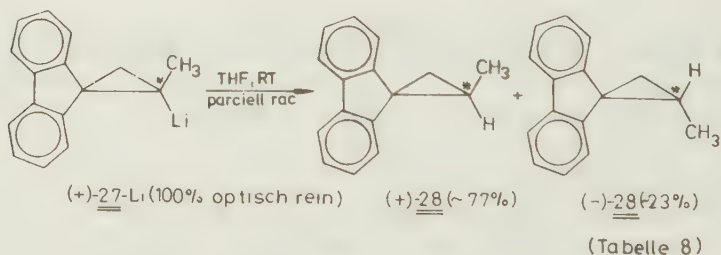


Tabelle 12 gibt eine Zusammenstellung beider Bezugsmöglichkeiten.

Tabelle 12: Retention der Konfiguration bei der Umsetzung von 27-Hal mit Naphthaliden in %

Hal	M [⊕] N [⊖]	Zugabe	Äq.	f _{ges}	T °C	[α] _D ²³	% Ret. ^{a)}	% Ret. ^{b)}
Br	Li	normal	0.8	1	22	12.2	77.2	41.6
Br	Li	normal	2.0	1	- 60	1.9	9.2	6.5
Br	Na	normal	2.0	1	- 60	16.4	79.6	56.0
Br	K	normal	2.0	1	- 60	18.0	87.4	61.4
Br	Li	invers	1.0	1	0	0.19	1.2	0.7
Br	K	verdünnt	1.0	25	22	13.3	83.1	45.4
Br	Li	verdünnt	1.0	33	22	4.6	28.8	15.7
Cl	Li	invers	1.0	1	0	0.24	1.5	0.8
Cl	K	verdünnt	1.0	25	22	3.6	22.5	12.3
Cl	K	invers	1.0	1	22	1.3	8.1	4.4

a) bezogen auf [α]_D bei derselben Temperatur durch BuLi-Reduktion von 27-Br;

b) bezogen auf [α]_D²³ = + 29.3° (100 % optisch rein)

Welcher Maßstab auch immer angelegt wird, das Ausmaß an Retention der Konfiguration ist selbst im ungünstigsten Falle bei 27-Hal größer als bei der 2,2-Diphenylverbindung 2-Hal und zeigt damit die erwartete Überlegenheit des Spirofluorenyl-elektrophors.

Zu klären bleibt die temperaturabhängige Racemisierung der optisch aktiven Cyclopropyllithiumverbindungen bei der Protonierung. Über den exakten Mechanismus der Protonierung von Organolithiumverbindungen ist wenig bekannt. So zeigt die Protonierungsreaktion von Phenyllithium in Ether durch Alkohole R-OH bzw. R-OD einen sehr geringen Isotopieeffekt von 1.0 - 1.5, der darauf hinweist, daß die Spaltung der O-H (O-D)-Bindung keine entscheidende Bedeutung zukommt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde der Ersatz eines Ethersauerstoffs durch

den Alkoholsauerstoff am Lithium-Atom formuliert.⁷⁴⁾ Detaillierte Untersuchungen über die Geschwindigkeiten der Protonierungsreaktionen von Benzylianionen stammen von Dorfman und Bockrath.⁷⁵⁾

Tabelle 13: Protonierung von Benzylianionen in THF bei + 24 °C

	MeOH	t-BuOH	EtOH	EtOD	H ₂ O
Ph-CH ₂ [⊖] a)	2.3 · 10 ⁸ b)	1.6 · 10 ⁷	1.4 · 10 ⁸	1.2 · 10 ⁸	5.3 · 10 ⁷
Ph-CH ₂ [⊖] Li [⊕]	3.4 · 10 ⁸	9.7 · 10 ⁷	-	-	-
Ph-CH ₂ [⊖] Na [⊕] c)	5.8 · 10 ⁹	1.3 · 10 ⁹	3.7 · 10 ⁹	2.1 · 10 ⁹	5.5 · 10 ⁹

a) freies Ion; b) k-Wert in l mol⁻¹ sec⁻¹; c) solvensgetrenntes IP

Der Protonentransfer ist nach Tabelle 13 wesentlich langsamer als die Diffusion und bei Ionenpaaren um einen Faktor von ca. 100 schneller als bei freien Ionen.

Cram und Mitarbeiter^{76), 77)} untersuchten die stereochemischen Konsequenzen des Protontransfers bei optisch aktiven Verbindungen durch Bestimmung des Verhältnisses von k_{ex}/k_{Rac} bei der Umsetzung mit Basen. Die Ergebnisse lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Cyclopropylanionen zu, da es sich jeweils um Systeme handelte, die leicht trigonal planare Anionen bilden können.

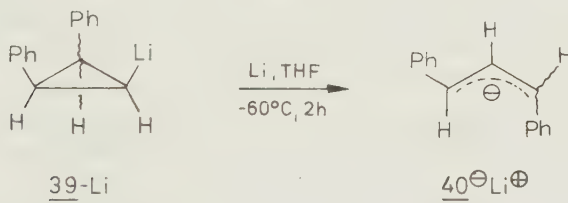
Eine zumindest theoretische Möglichkeit wäre die Racemisierung über "planaren" Kohlenstoff, wie ihn Schleyer und Mitarbeiter⁷⁷⁾ propagieren. Allerdings müßte dann für 25t-Li auch cis/trans-Isomerisierung gefordert werden.

Als weitere Alternative bietet sich das Auftreten ringoffener Zwischenstufen an, die nach ausschließlicher (!) Doppelrotation⁷⁸⁾ den Ring reversibel wieder schließen können. Eine derartige Reaktion sollte auch temperaturabhängig sein.

Unser gegenwärtiges experimentelles und theoretisches Wissen erlaubt keine Beurteilung dieser ungewöhnlichen Racemisierung. So müssen wir uns auf eine phänomenologische Beschreibung beschränken und die Frage nach dem Mechanismus offen lassen.

4. Elektronentransfer auf Cyclopropyllithiumverbindungen

Schneider³⁸⁾ konnte bei der Umsetzung von 2,3-Dimethylcyclopropyllithium (5cc-Li bzw. 5tt-Li) mit Lithiummetall oder -naphthalid keinerlei Reaktion feststellen, während bei der 2,3-Diphenylverbindung 39-Li unter den gleichen Bedingungen bei - 60 °C in Tetrahydrofuran innerhalb von 2 h komplette Ringöffnung zum Diphenylallylanion 40[⊖]Li[⊕] eintrat.



Keine Ringöffnung, sondern langsame cis/trans-Isomerisierung erfolgte dagegen, wie eingangs erwähnt, bei der Umsetzung der 1-Lithio-2-phenylcyclopropane (4-Li) mit Lithiummetall bei Raumtemperatur.



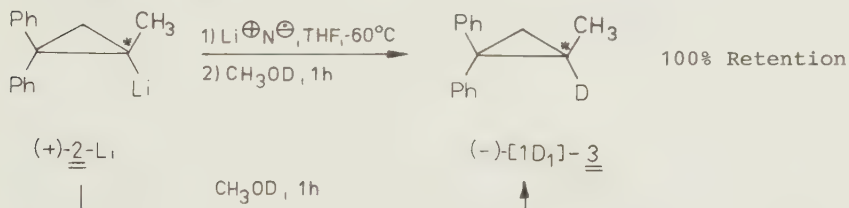
Für beide Reaktionen war offenbar das Vorhandensein eines Elektrophors von entscheidender Bedeutung. Die Primärreaktion bestand also wiederum in der Aufnahme eines Elektrons in das Akzeptorsystem des Cyclopropylanions unter Ausbildung eines Radikaldianions, das aufgrund der überwiegend kovalenten Natur der Kohlenstoff-Lithium Bindung^{77,79)} vielleicht zutreffender als Radikalanion einer Cyclopropyllithiumverbindung $\text{Cp-Li}^\ominus\text{Li}^\oplus$ bezeichnet werden sollte (siehe 1.3). Diese Interpretation

deckt sich mit dem Befund Schneiders,³⁸⁾ daß optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Li) mit überschüssigem Lithium oder Lithiumnaphthalid schneller die Konfiguration verliert als die Monophenylverbindung 4c-Li, die mit Lithiummetall in Tetrahydrofuran Stunden braucht, um mit 4t-Li zu äquilibrieren. Das Ausmaß der Racemisierung durch Messung der Drehwerte der Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, hat jedoch entscheidende Nachteile, die einerseits auf die begrenzte Stabilität der Anionen gegenüber dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran, welches in vielen Fällen keine genauen Angaben über die tatsächliche Reaktionszeit zuläßt (vgl. 2.3.1), andererseits auf Folgereaktionen der Kohlenwasserstoffe, sei es Ringöffnung oder ebenfalls (!) Racemisierung, zurückzuführen sind. Zuverlässige Aussagen über enantiomere Lithiocyclopropane können nur durch Carboxylierungsexperimente, die ausschließlich die noch existenten Anionen erfassen, gemacht werden. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse bei cis/trans-isomeren Cyclopropyllithiumverbindungen, bei denen der Verlust der Konfiguration mit einer cis/trans-Isomerisierung einhergeht, die nach Deuterierung meist leicht ¹H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch erfaßt werden kann. Die leichte Zugänglichkeit der Lithiocyclopropane über die Bromide (s. 3) legte zunächst eine Untersuchung der in Kapitel 2 behandelten Verbindungen nahe.

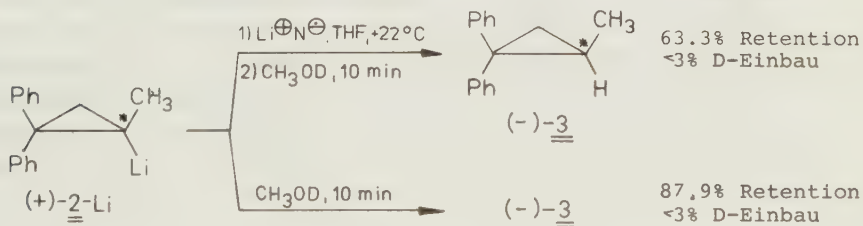
4.1 Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Li)

Da Schneider³⁸⁾ seine Racemisierungsversuche unter Bedingungen durchführte (Raumtemperatur, Tetrahydrofuran), unter denen die Lebensdauer der Cyclopropyllithiumverbindungen bestenfalls wenige Minuten beträgt (s. 3.1), sollte ein weiterer Versuch bei tieferer Temperatur und über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Dazu wurde in einem Parallelansatz durch Zugabe von 2.2 Äquivalenten t-Butyllithium zu (+)2-Br bei - 60 °C in Tetrahydrofuran reines 2-Li (s. 3) hergestellt und nach 10 min eine

Hälfte mit 3 Äquivalenten Lithiumnaphthalid versetzt. Deuterierung nach 1 h mit Methan[D]ol ergab jeweils > 95 % deuteriertes (-)-[D₁]-3 mit innerhalb der Meßgenauigkeit identischen Drehwerten.



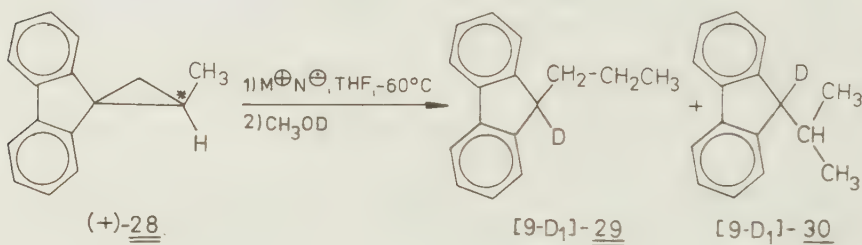
Ein weiterer Parallelansatz in Tetrahydrofuran bei 22 °C, wobei bereits 1 min nach der Zugabe von t-Butyllithium mit 8 Äquivalenten Lithiumnaphthalid versetzt wurde, ergab nach 10 min Reaktionszeit und Protonierung mit Methan[D]ol jeweils (-)-3 ohne nachweisbaren D-Einbau. Diesmal wies die Vergleichsprobe 87.9 % Retention auf, während unter Zusatz von Lithiumnaphthalid nur noch 63,3 % erreicht wurde.



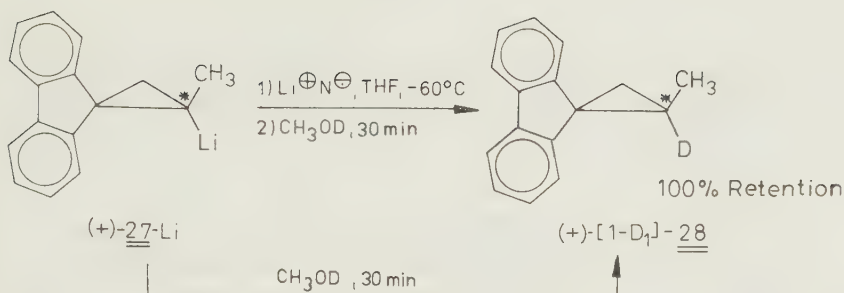
Die Differenz in der prozentualen Retention von 25 % muß damit einer schnellen Racemisierung von 2-Li unter dem Einfluß von Lithiumnaphthalid zugesprochen werden, da der Kohlenwasserstoff selbst nach 1 h Reaktionszeit mit Lithiumnaphthalid keine Veränderung des Drehwertes erfuhr.

4.2 Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-spirofluorenyl-
cyclopropan (27-Li)

Wie in Abschnitt 2.4.2.1 ausgeführt, reagiert das Cyclopropan 28 selbst bei -60°C augenblicklich mit Naphthaliden unter reduktiver Ringöffnung zu 29 und 30.



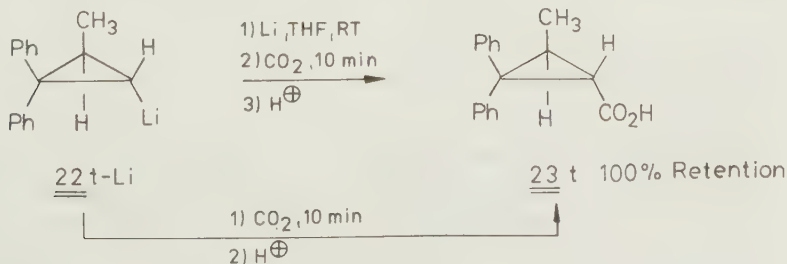
Es kamen also nur Umsetzungen bei Temperaturen in Frage, bei denen 27-Li gegen Lösungsmitteldeprotonierung stabil ist. In einem Parallelansatz wurde (+)-27-Li, das durch Zugabe von 2.2 Äquivalenten *t*-Butyllithium zu (+)-27-Br hergestellt worden war, zur Hälfte mit 2 Äquivalenten Lithiumnaphthalid versetzt und 30 min später beide Kolben mit Methan[D]ol deuteriert. Bei einem Deuterierungsgrad $> 95\%$ wiesen die Vergleichsprobe mit $[\alpha]_{365}^{23} = +98.5^{\circ}$ und die Probe aus dem Lithiumnaphthalidan-satz mit $[\alpha]_{365}^{23} = +96.8^{\circ}$ innerhalb der Meßgenauigkeit überein-stimmende Drehwerte auf, so daß auch 27-Li bei -60°C in Tetra-hydrofuran gegenüber Lithiumnaphthalid konfigurationsstabil ist.



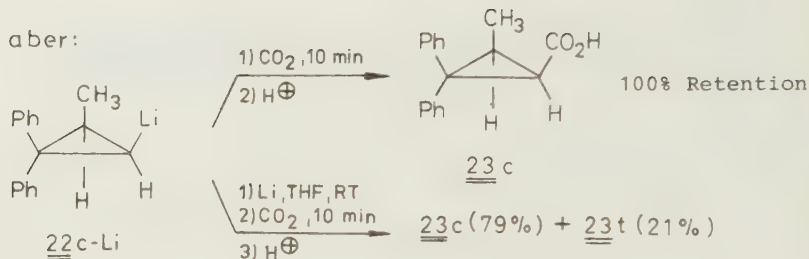
Die in beiden Fällen eingetretene Racemisierung von ca. 20 % war also wiederum bei der Protonierung selbst erfolgt.

4.3 1-Lithio-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (22-Li)

Diese sekundären Anionen mußten nach der Reaktion carboxyliert werden, um unterscheidbare Derivate zu erhalten (s. 2.2.2). Kontrolllexperimente ohne Elektronendonatoren ergaben bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 10 min in Tetrahydrofuran für beide Isomere 100 % Retention der Konfiguration. Dasselbe Ergebnis wurde auch bei der Umsetzung von 22t-Li unter denselben Bedingungen mit Lithiummetall erhalten, während 22c-Li mit metallischem Lithium isomerisierte.



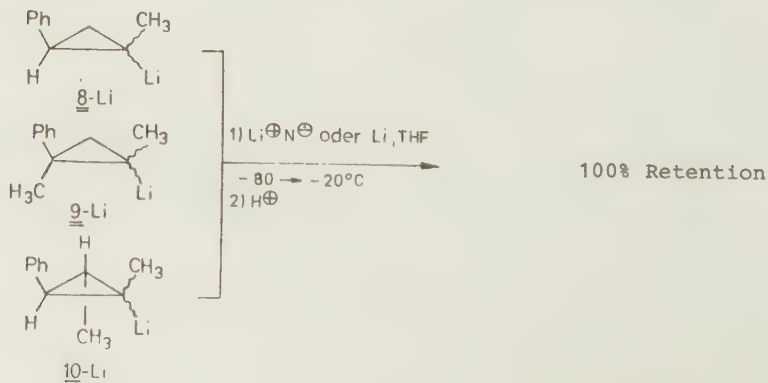
aber:



Auch die Umsetzung von 22c-Li mit Lithiumnaphthalid führte nach 1 min zu 9 % 23t und 91 % 23c, so daß Isomerisierung in Richtung auf das offensichtlich thermodynamisch günstigere Anion 22t-Li stattfindet.

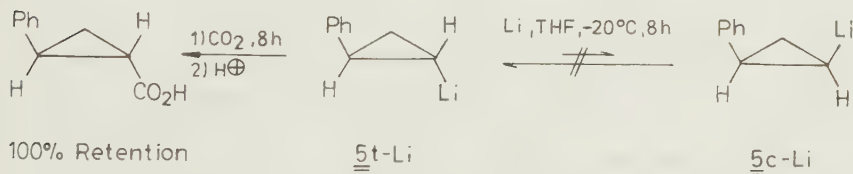
4.4 Tertiäre monophenylsubstituierte Cyclopropyllithiumverbindungen (8- 9- und 10-Li)

Die bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran äußerst instabilen Lithiocyclopropane 8- 9- und 10-Li (s. 3.1) wurden bei - 60 bis - 80 °C mit Lithiumnaphthalid und metallischem Lithium umgesetzt. Aufarbeitung mit Methanol[D]ol nach 24 h bei - 80 °C ergab zwar noch ca. 50 % D-Einbau, jedoch keinerlei cis/trans-Isomerisierung. Auch bei - 20 °C, wo die Halbwertszeit der Anionen noch etwa 25 min betrug, wurde keinerlei Reaktion festgestellt.



Bedingungen, unter denen die sekundären Monophenylcyclopropyl-lithiumverbindungen $\underline{\underline{5t}}\text{-Li}$ mit Lithium isomerisierten (Raumtemperatur), konnten bei den tertiären Lithiocyclopropanen nicht eingehalten werden.

Ein Versuch, $\underline{\underline{5t}}\text{-Li}$ bei -20°C mit metallischem Lithium in Tetrahydrofuran zu isomerisieren, ergab nach 8 h Reaktionszeit und Carboxylierung die entsprechende Carbonsäure mit 100 % Retention der Konfiguration und belegte damit erneut die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der elektroneninduzierten Isomerisierungen.

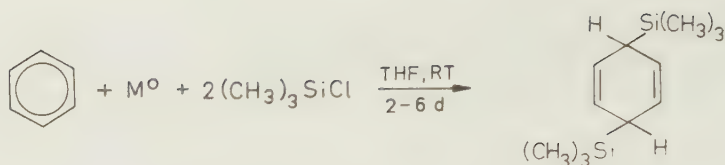


4.5 1-Lithio-1-methyl-2(α)-naphthylcyclopropan ($\underline{\underline{25}}\text{-Li}$)

Benzolradikalanionen in Tetrahydrofuran lassen sich im allgemeinen nur ESR-spektroskopisch nachweisen, da das Gleichgewicht



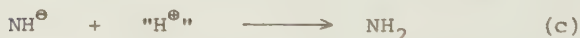
praktisch vollständig auf der linken Seite liegt.⁸⁰⁾ Nur durch einen Trick gelang es Weyenberg und Toporcer,⁸¹⁾ Benzolradikalanionen abzufangen. So führte die Umsetzung von Benzol mit Lithium, Natrium oder Kaliumnatriumlegierung bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid nach 2(Li) bis 6 (Na) Tagen zu etwa 35 % 3,6-Trimethylsilylcyclohexa(1.4)dien neben wenig 1,4-Addukt.



Im Gegensatz zu Benzol reagiert Naphthalin bei Raumtemperatur und darunter mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran quantitativ zu den tiefgrünen Radikalanionen, mit überschüssigem Lithium sogar zu den purpurvioletten Dianionen.⁸²⁾



Protonierung der Radikalanionenlösungen liefert Naphthalin und Dihydronaphthalin im Verhältnis von etwa 1 : 1.^{2a,83)}



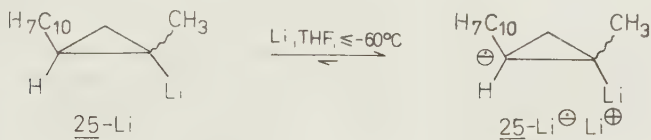
Addition dieser drei Teilgleichungen ergibt:



Dieses Ergebnis kommt dadurch zustande, daß die ET-Reaktion vom Naphthalinradikalanion ($\text{N}^{\cdot-}$) auf dessen erstes Protonierungsprodukt $\text{NH}^{\cdot}$ wesentlich schneller verläuft ($k > 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als die Protonierung von $\text{N}^{\cdot-}$ selbst ($k < 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^{8,83)}

Austauschreaktionen zwischen $\text{N}^{\cdot-}$ und $\text{N}^{\cdot}$ in Tetrahydrofuran erfolgen bei 24 °C mit Kalium als Gegenion mit einer Austauschrate $k_{\text{ex}} = 3.2 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie $E_A = 4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.⁸⁴⁾

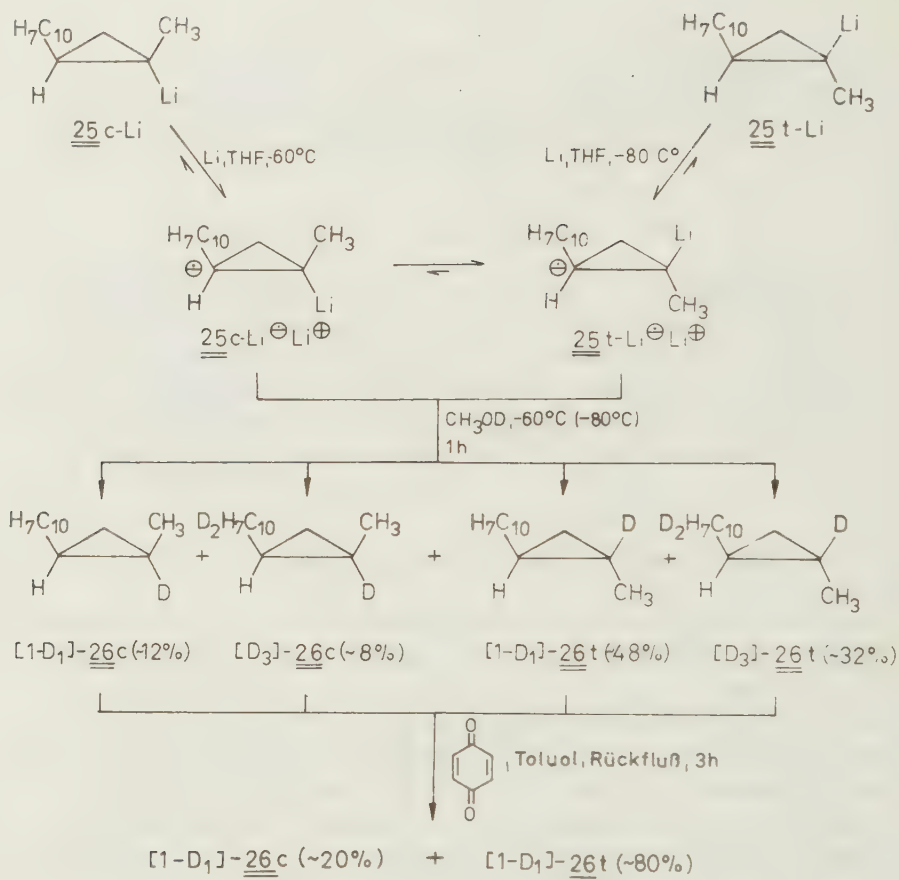
Unter Berücksichtigung dieser Fakten sollte die Naphthylverbindung 25-Li sehr wohl in der Lage sein, mit Elektronendonatoren primär unter AET in den Elektrophor zu reagieren.



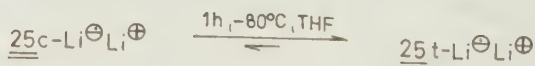
Die Synthese von 25c-Li und 25t-Li erfolgte wiederum aus den Bromiden durch Halogenmetallaustausch mit 2.2 Äquivalenten t-Butyllithium bei $\leq -60^\circ\text{C}$ in Tetrahydrofuran (s. 3. und 4.1).

4.5.1 Umsetzungen mit metallischem Lithium

Zugabe von 10 Äquivalenten Lithiumdraht zu einer ziegelroten 0.2 m-Lösung von 25c-Li in Tetrahydrofuran bei -60°C ergab nach Inbetriebnahme des Magnetührers sehr schnell, von der Metalloberfläche ausgehend, die tiefgrüne Farbe der Naphthalinradikalanionen. Als nach 1 h Schwarzviolettfärbung auftrat,⁸²⁾ wurde sofort mit Methan[D]ol unter kompletter Entfärbung der Reaktionslösung deuteriert. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Hochvakuum ergab eine farblose Flüssigkeit, die laut ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich aus $[1\text{-D}_1]\text{-}\underline{26t}$ bestand, das zu etwa 40 % im Naphthylring reduziert war. Die übrigen Signale stammten von ebenfalls partiell reduziertem $[1\text{D}_1]\text{-}\underline{26c}$. 3stündiges Kochen am Rückfluß mit 3 Äquivalenten Benzochinon in Toluol führte laut ^1H -NMR zu $80 \pm 3\%$ $[1\text{D}_1]\text{-}\underline{26t}$ neben $20 \pm 3\%$ $[1\text{D}_1]\text{-}\underline{26c}$. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, wenn man von bereits tiefgrünem 25c-Li ausging (vgl. 3.1) und bei -80°C isomerisierte.



Diese Versuche zeigen, daß die Anionen $\underline{\underline{25\text{-Li}}}$ sich selbst bei -80°C mit metallischem Lithium innerhalb von 1 h ins Gleichgewicht setzen.

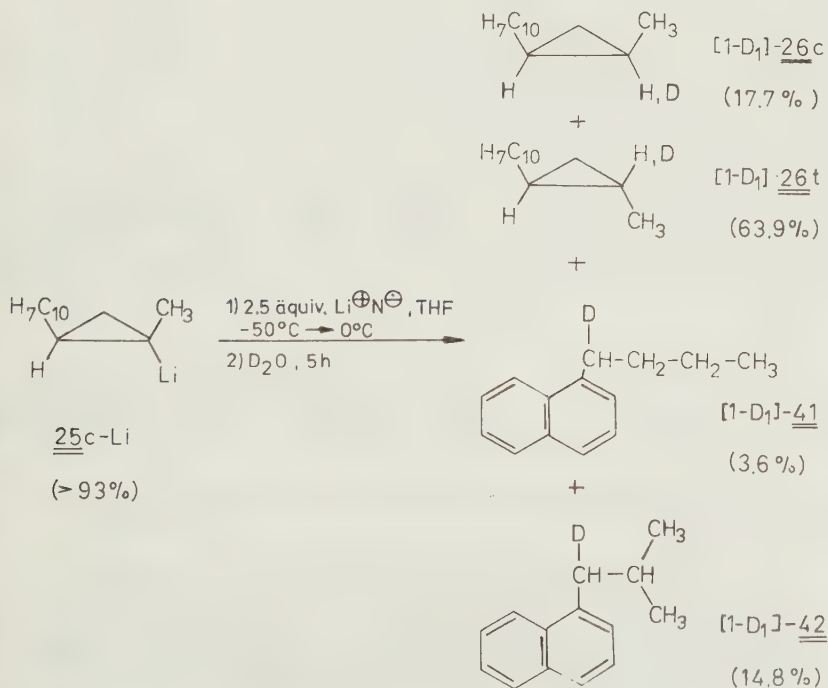


Von der Grünfärbung abgesehen, wird bei diesen Experimenten das Elektron im Naphthylteil auch durch die zu Dihydronaphthalinen führende Protonierung sichtbar.

4.5.2 Umsetzungen mit Naphthaliden

Weder 25c-Li noch 25t-Li reagierten bei -80°C mit Naphthalinradikalanionen, die ja schlechtere Elektronendonatoren darstellen als Lithiummetall.

Aus diesem Grund wurde 25c-Li bei -50°C mit 2.5 Äquivalenten Lithiumnaphthalid versetzt und anschließend die Kühlung entfernt und nach 5 h Rühren bei 0°C mit D_2O deuteriert. Mikrodestillation nach üblicher Aufarbeitung ergab in 56 % Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, die laut ^1H -NMR- und MS-Spektrum aus partiell deuteriertem 26, sowie ausschließlich in Benzylstellung deuteriertem n-Butylnaphthalin (41) und iso-Butylnaphthalin (42) bestand. Gaschromatographisch wurde folgende Produktverteilung ermittelt.

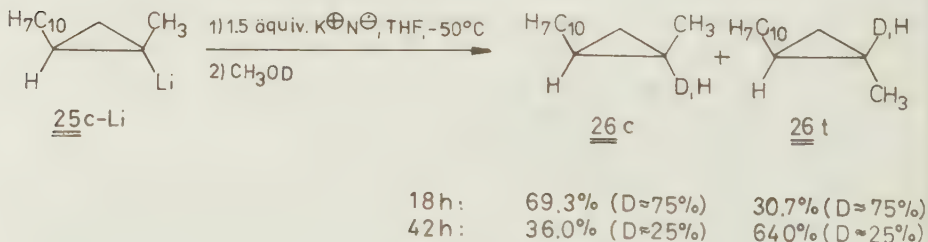


Das Verhältnis von 26t : 26c beträgt wie bei der Umsetzung mit Lithiummetall etwa 80 : 20.

Nachdem weder [3-D₁]-41 noch [2-D₁]-42 gefunden wurde, stellen die Ringöffnungsprodukte eine Folgereaktion der Kohlenwasserstoffe 26c und 26t dar und sind nicht auf eine Reaktion der Anionen zurückzuführen (vgl. 2.4.2.1).

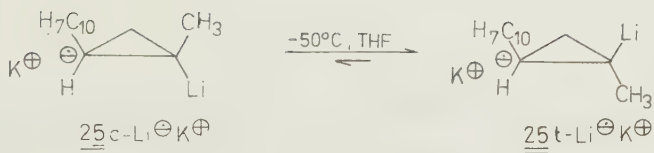
ESR-Spektren von Benzolradikalanionen, die mit Kalium-Natriumlegierungen in Tetrahydrofuran dargestellt wurden, zeigten kein Natrium-Splitting, wodurch der Schluß nahelag, daß ausschließlich Kalium das Gegenion darstellt.⁸⁰⁾

Es war daher interessant, das Verhalten von 25c-Li gegenüber Kaliumnaphthalid zu untersuchen. Dazu wurde zu einer 1.0 m Lösung von 25c-Li in Tetrahydrofuran bei $-50 \pm 1^\circ\text{C}$ (Kryostat) 1.5 Äquivalente Kaliumnaphthalid gegeben. Probenentnahme nach 18 h und Analyse durch GC und ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von 69.3 % 26c neben 30.7 % 26t mit einem Deuterierungsgrad von ca. 75 % an. Aufarbeitung der restlichen Lösung mit Methan[D]ol nach 42 h ergab 36 % 26c neben 64 % 26t mit einem Deuterierungsgrad von etwa 25 %. Ringoffene Produkte waren nicht nachweisbar. Die Gesamtausbeute an 26 betrug 74 %.

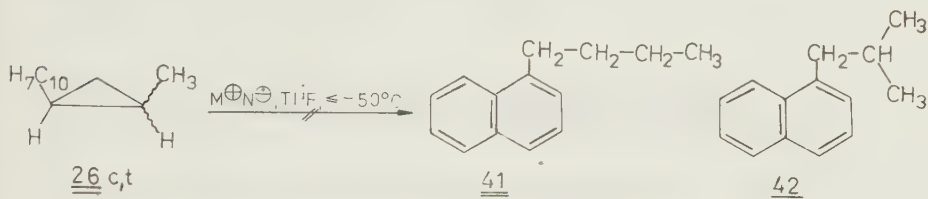


Aus diesen Ergebnissen lassen sich unmittelbar drei Dinge ablesen:

- Die Isomerisierung mit Naphthaliden verläuft im Vergleich zu Lithiummetall sehr, sehr langsam;
- Lithium wird nicht gegen Kalium ausgetauscht; als Zwischenstufe der Isomerisierung tritt 25-Li[⊕]K[⊖] auf.



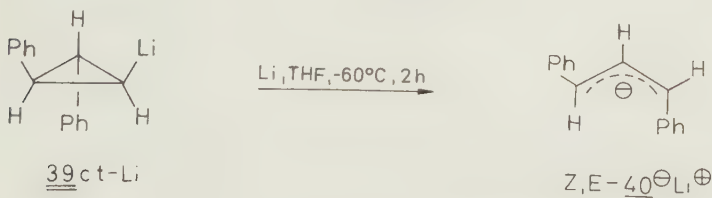
c) Die Folgereaktion der reduktiven Ringspaltung von 26 durch Elektronendonatoren wird bei tieferen Temperaturen unterdrückt.



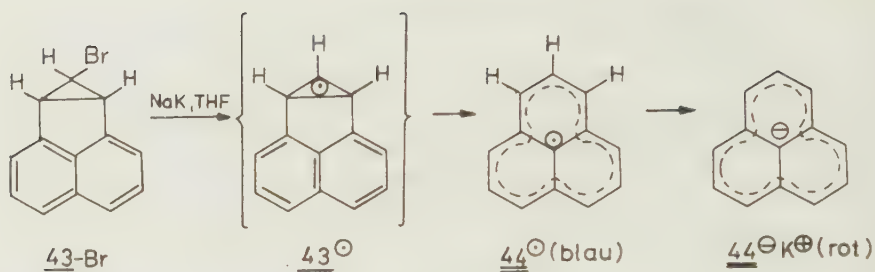
4.6 7-Lithio-dibenzo[a,c]norcaran (45-Li)

Dieses Anion, das über die entsprechenden Bromide isomerenrein in der "endo"- und "exo"-Konfiguration zugänglich war, verdient aus mehreren Gründen Aufmerksamkeit.

Schneider³⁸⁾ beobachtete bei der Umsetzung von 39ct-Li mit metallischem Lithium bei -60°C im Verlauf von 2 h vollständige Ringöffnung zum Allylanion Z,E-40[⊖]Li[⊕]

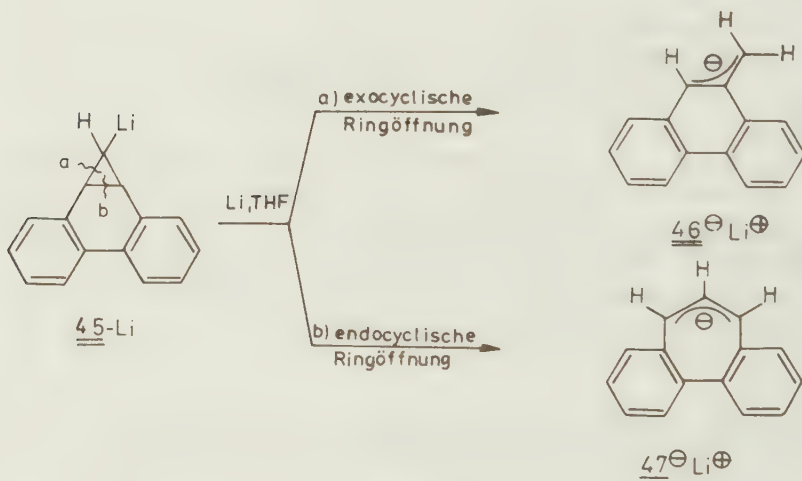


Wittig und Mitarbeiter⁸⁵⁾ berichten über die Umsetzung von 7-Brom-cycloprop(a)acenaphthylen 43-Br mit Kalium-Natriumlegierung in Tetrahydrofuran, die über das blaue Phenalenylradikal 44[∘] zum roten Anion 44[⊖]K[⊕] führte.

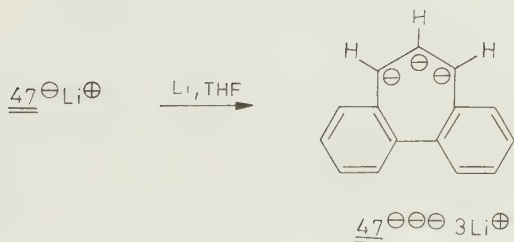


39-Li und 43-Li waren in Abwesenheit von Elektronendonatoren konfigurationsstabil. 38,85)

Für 45-Li gab es nun zwei Möglichkeiten der Ringöffnung:

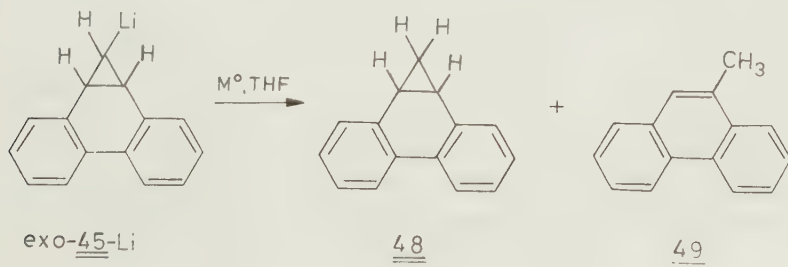


Die weitere Reduktion von 47[⊖]Li[⊕] könnte zum aromatischen Trianion 47^{⊖⊖⊖},3Li[⊕] führen.



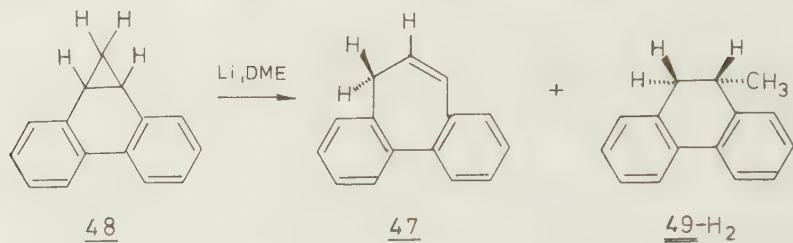
4.6.1 Umsetzungen mit Elektronendonatoren

Eine 0.1 m, fast farblose Lösung von exo-45-Li in Tetrahydrofuran wurde bei - 60 °C mit 10 Äquivalenten Lithiumdraht versetzt und kräftig gerührt. Dabei bildete sich nach wenigen Sekunden von der Metalloberfläche ausgehend eine tieftürkisblaue Färbung aus, und das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine starke Linienverbreiterung durch das Vorliegen einer paramagnetischen Spezies. Protonierung nach 30 min ergab in 76 % Ausbeute Dibenzo[a,c]norcaran (48). Ein weiterer Ansatz bei - 60 °C ergab dagegen nach 1.5 h neben 51 % 48 als weiteres Produkt 9-Methylphenanthren (49), das nach Umsetzung mit Kalium bei ebenfalls - 60 °C nach 135 min als einziges Produkt vorlag.

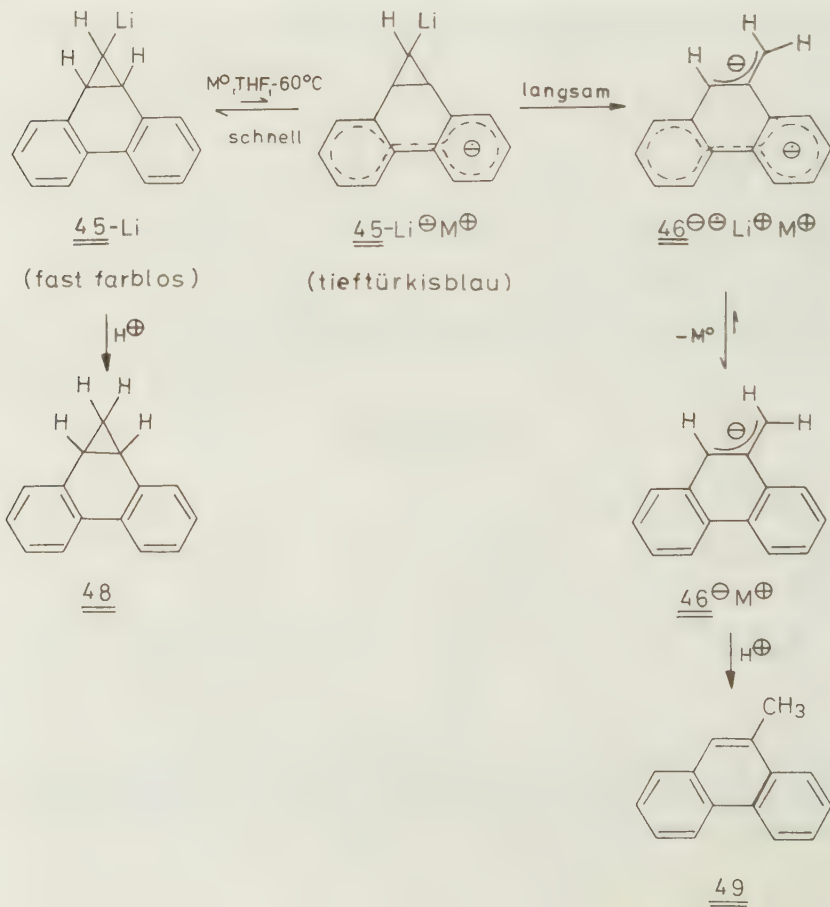


9-Methyl-9,10-dihydrophenanthren (49-H₂) oder Dibenzo[a,c]cyclohepten (47), die Miller und Jacobi⁶⁰⁾ bei der Reduktion von 48 mit Lithium, Natrium oder Natriumnaphthalid in Dimethoxyethan

hauptsächlich fanden, konnten nicht nachgewiesen werden.

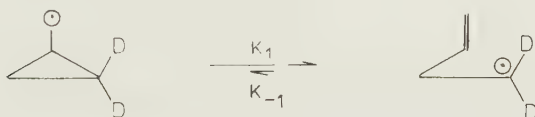


Die Umsetzung von 49 unter identischen Bedingungen führte in wenigen Minuten zu 49-H₂, so daß 49 zu keinem Zeitpunkt vor der Protonierung vorhanden gewesen sein konnte. Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich folgender Reaktionsablauf ableiten:



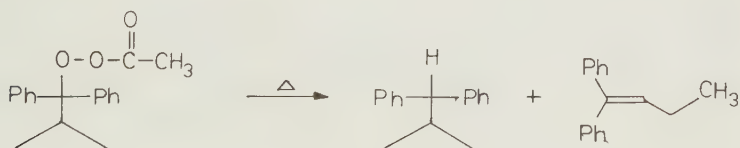
4.6.2 Mechanismus der elektroneninduzierten Umlagerung

Die wesentliche Grenzstruktur von $\underline{45}\text{-Li}^\oplus\text{Li}^\oplus$ stellt ein Cyclopropylcarbinylradikaldianion und damit den Spezialfall eines Cyclopropylcarbinylradikals dar, von dem man weiß, daß es sehr schnell den Ring zum Allylcarbinylradikal öffnet.⁸⁶⁾



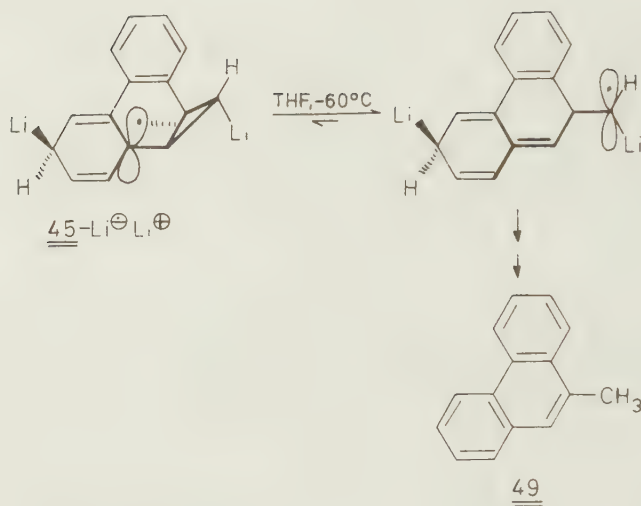
So geben Ingold und Mitarbeiter⁸⁷⁾ für obige Reaktion eine geringe Aktivierungsenergie von ca. 3 kcal mol⁻¹ sowie Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-1} \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$ an.

Stabilisierung des cyclischen Radikals durch zwei Phenylringe verschob das Gleichgewicht soweit nach links, daß nach Beendigung der Reaktion auch das Cyclopropanderivat isoliert werden konnte.⁸⁸⁾



Huyser und Taliaferro⁸⁹⁾ gelang es schließlich, stabilisierte Cyclopropylcarbinyl- und Allylcarbinylradikale durch geeignete Radikalfänger (R-SH) ganz nach Wunsch auf jeder der beiden Seiten des Gleichgewichts abzufangen.

Die Umlagerung von $\underline{45}\text{-Li}^\oplus\text{Li}^\oplus$ sollte damit nach folgendem Schema ablaufen:



Schema 6: Cyclopropylcarbinyll-Allylcarbinyllradikaldianion-Umlagerung von 45-Li zu 49 unter dem Einfluß von Lithiummetall

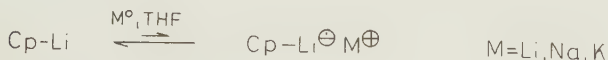
Formal handelt es sich dabei um eine Cyclopropylcarbinyll-Allylcarbinyllradikaldianion-Umlagerung. Im Gegensatz zu 1-Lithio-2,3-diphenylcyclopropan (39-Li) wird nicht die Bindung zwischen den Akzeptoren, die nach Schneider³⁸⁾ besonders schwach sein sollte, gespalten, sondern es findet ausschließlich exocyclische Ringöffnung zu 49 statt.

4.7 Diskussion der Ergebnisse

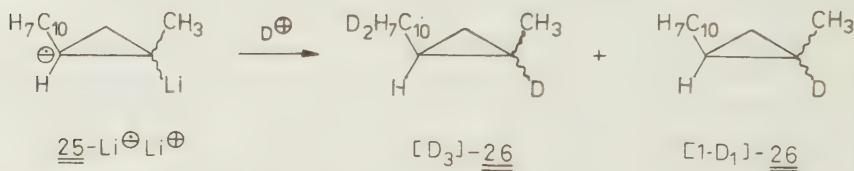
Ein Vergleich sämtlicher Umsetzungen dieses Kapitels zeigt deutlich, daß das Eintreten elektroneninduzierter Isomerisierungen bzw. Ringöffnungen ausschließlich eine Funktion der Elektrophore darstellt, wobei in Abwesenheit eines aromatischen Substituenten wie bei den 1-Lithio-2,3-dimethylcyclopropanen (5-Li) keinerlei Reaktion stattfindet. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung hängt in hohem Maße von der Elektronenaffinität des Elektrophors einerseits sowie dem Redoxpotential des Elektronendonators und der Temperatur andererseits ab. So lassen sich die 1-Lithio-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropane (25-Li) bei - 80 °C in Tetrahydrofuran sehr leicht innerhalb von 1 h mit metallischem Lithium äquilibrieren, während die 1-Lithio-2-phenylcyclopropane (4-Li) aufgrund der verminderten Elektronenaffinität des Phenylelektrophors bei - 20 °C selbst nach 8 h keinerlei Reaktion zeigen und erst bei Raumtemperatur langsam isomerisieren.

In der Praxis hängt die Beobachtbarkeit der Isomerisierung außer vom Elektrophor allerdings auch von der Stabilität der Lithiumverbindung gegenüber dem Lösungsmittel ab. So können zwar die sekundären 1-Lithio-2-phenylcyclopropane (4-Li) aufgrund der höheren Lebensdauer bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran mit Lithium isomerisiert werden, nicht aber die bei derselben Temperatur extrem instabilen tertiären 1-Lithio-1-methyl-2-phenyl-cyclopropane (8-Li).

Der Primärschritt der Reaktion besteht ausnahmslos in der Aufnahme eines Elektrons in das Elektrophorsystem des Cyclopropan unter Ausbildung eines Radikaldianions $\text{Cp-Li}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$, das im Gleichmit Cp-Li steht.



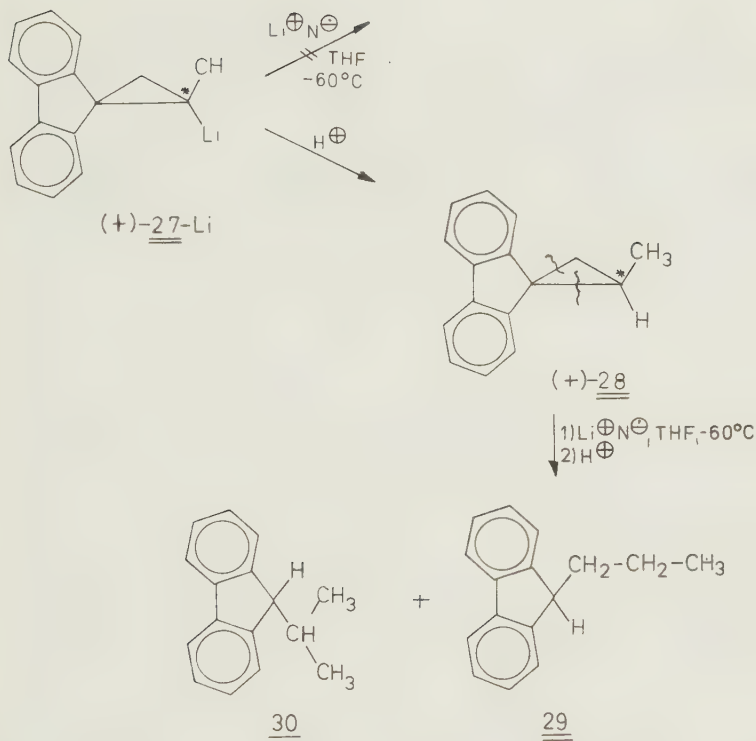
Dieses Gleichgewicht liegt im allgemeinen weit auf der linken Seite, und das Radikalanion $\text{Cp-Li}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ konnte nur beim α -Naphthylelektrophor durch Protonierung direkt nachgewiesen werden.



Für das Eintreten der Isomerisierung genügt jedoch aufgrund der Reversibilität der Reaktionen bereits eine geringe stationäre Konzentration an Radikaldianion $\text{Cp-Li}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$, die vom präparativen Standpunkt aus auch wünschenswert ist, da sonst neben der Isomerisierung auch Reduktion beobachtet wird. Naphthalinradikalanionen stellen wesentlich mildere und häufig präparativ wertvollere Elektronendonatoren dar als die Alkalimetalle selbst.

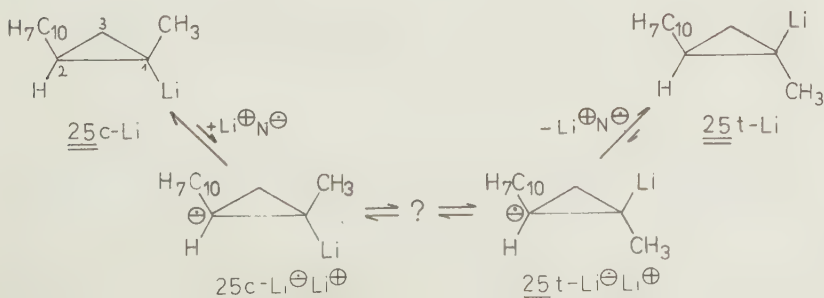
Dem schnellen Elektronentransfer unter irreversibler reduktiver Ringspaltung, der bei dem Naphthyl- und dem 2,2-Spirofluorenylcyclopropan ($\underline{\underline{26}}$ bzw. $\underline{\underline{28}}$), die durch Lösungsmitteldeprotonierung der entsprechenden Anionen entstanden waren, kann unmittelbar ein weiteres Ergebnis entnommen werden:

Cyclopropankohlenwasserstoffe nehmen leichter ein Elektron in den Elektrophor auf als die Cyclopropyllithiumverbindungen!

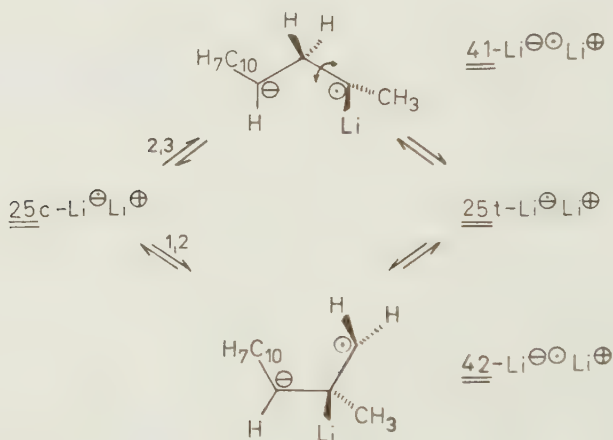


Dies steht im Gegensatz zu Berechnungen nach dem ST0-3G-Programm, die für die Elektronenübertragung auf Cyclopropan einen Energieaufwand von $281 \text{ kcal mol}^{-1}$, auf Cyclopropyllithium dagegen nur von 44 kcal mol^{-1} voraussagen.³⁸⁾

Die schwierigste Aufgabe stellte die mechanistische Interpretation der Isomerisierung der Radikaldianionen dar. Dies soll am Beispiel der Umsetzung von 25-Li mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran erläutert werden.

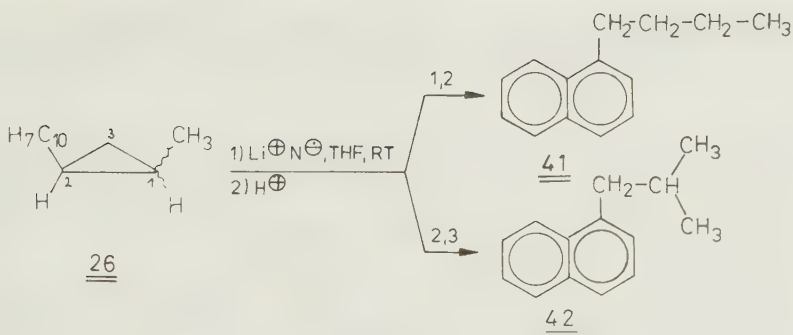


Nachdem von beiden Isomeren ausgehend bei der Deuterierung ein identisches Gemisch von ca. 20 : 80 [1-D₁]-26c und [1-D₁]-26t (D > 95 %) resultierte, muß das obige Schema reversibler Reaktionen richtig sein. Nun erfordert die mit einem Fragezeichen versehene Umwandlung der cis/trans-isomeren Dianionradikale 25-Li[⊖],Li[⊖] ineinander zwingend den Bruch einer Cyclopropanbindung, und nach Rotation um eine Einfachbindung zum thermodynamisch stabileren Isomeren den erneuten Ringschluß.



Schema 7: Stereoisomerisierung von 25-Li[⊖],Li[⊖] über Trimethylenradikaldianionen

Da bei der reduktiven Ringspaltung der Kohlenwasserstoffe 26 nur 1,2- und 2,3-Bindungsbruch auftritt, kann die prinzipiell mögliche 1,3-Ringöffnung, die auch zu einer schlecht stabilisierten Zwischenstufe führen würde, ausgeschlossen werden.



Ob nun allerdings das Trimethylenradikaldianion 41- $\text{Li}^{\ominus}, \text{Li}^{\oplus}$ oder 42- $\text{Li}^{\ominus}, \text{Li}^{\oplus}$ oder beide die entscheidende Zwischenstufe bei der Isomerisierung darstellen, kann nicht entschieden werden.

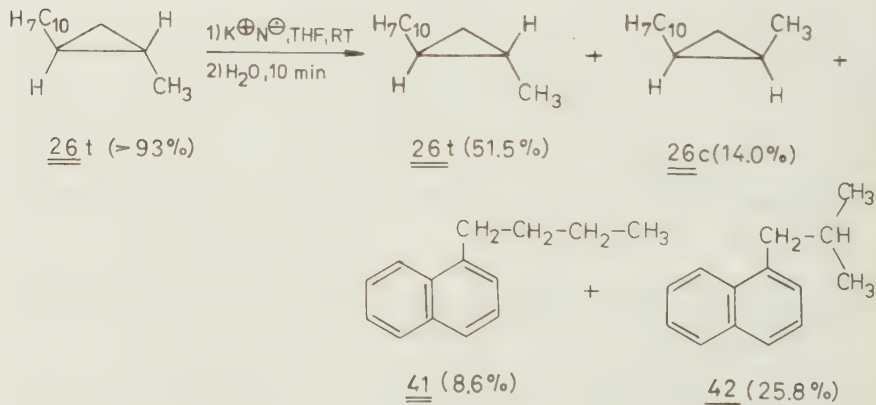
Das nächste Kapitel beschäftigt sich ausführlich mit den Reaktionen der Trimethylenradikalmonoanionen und die Ergebnisse dürften zum größten Teil auf die Dianionen übertragbar sein.

5. Elektronentransfer auf Cyclopropankohlenwasserstoffe:
Stereoisomerisierungen über Trimethylenradikalanionen

Thermische Isomerisierungen von Cyclopropanen, die über Trimethylen-Diradikale als Zwischenstufen verlaufen, gehören zu den am besten untersuchten Reaktionen überhaupt,⁹⁰⁾ und auch photochemische Isomerisierungen sind gut bekannt.⁹¹⁾

Dieses Kapitel ist den bisher unbekannten elektroneninduzierten Stereoisomerisierungen von Cyclopropanen gewidmet. Voraussetzung für das Eintreten dieser Reaktion ist wiederum das Vorhandensein eines Elektrophors. Ausschließlich alkylsubstituierte Cyclopropane verhalten sich gegenüber Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran vollkommen inert.

Entdeckt wurden diese Isomerisierungen bei der Überprüfung der Stabilität von 26 gegenüber Kaliumnaphthalid, wobei nach 10minütiger Umsetzung von 26t bei Raumtemperatur neben den Ringöffnungsprodukten 41 und 42 überraschenderweise auch das cis-Isomere 26c gefunden wurde.



Diese cis/trans-Isomerisierung konnte, wie bei der Cyclopropyl-lithiumverbindung 25-Li, nur über eine ringoffene Zwischenstufe, in diesem Fall ein Trimethylenradikalanion erfolgt sein.

Cyclopropankohlenwasserstoffe weisen ein reaktives Zentrum weniger auf als die Lithiumverbindungen, wodurch insbesondere das Problem der Lösungsmitteldeprotonierung entfällt. Sie eignen sich daher wesentlich besser für mechanistische Studien.

5.1 Reaktionen in homogener Phase

Das Auftreten von elektroneninduzierten cis/trans-Isomerisierungen in homogener Phase war die wesentliche Voraussetzung für eine reaktionskinetische Untersuchung.

Als Elektronendonator diente Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran.

5.1.1 1-Deutero-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan ([1-D₁]-26)

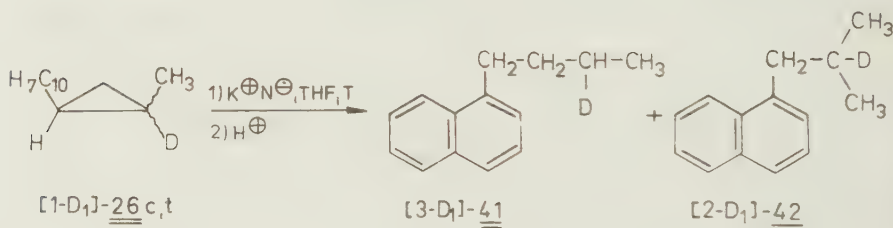
Unter den cis/trans-isomeren Cyclopropanen wies das α -Naphthyl-substituierte 26 den Elektrophor mit der größten Elektronenaffinität auf und legte zunächst eine Untersuchung der beiden Isomeren 26c und 26t nahe. Beide Verbindungen wurden an C-1 deuteriert, um den Verlauf der Isomerisierung anhand der Methylsingulettts von [1-D₁]-26c und [1-D₁]-26t ¹H-NMR-spektroskopisch besser verfolgen zu können.* Dies stellte eine zusätzliche Kontrolle zur gaschromatographischen Analyse dar, mit deren Hilfe neben 26c und 26t auch die Ringöffnungsprodukte [3-D₁]-41 und [2-D₁]-42 quantitativ erfaßbar waren.

* Angaben zur Deuterierung werden der Übersichtlichkeit halber in diesem Kapitel, soweit nicht unbedingt erforderlich, weggelassen.

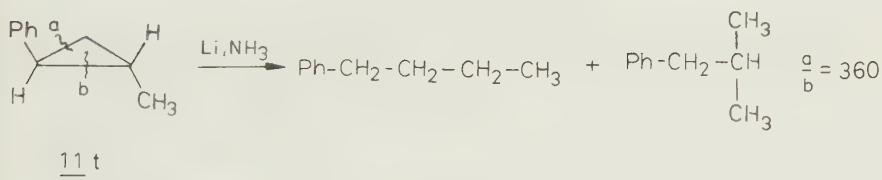
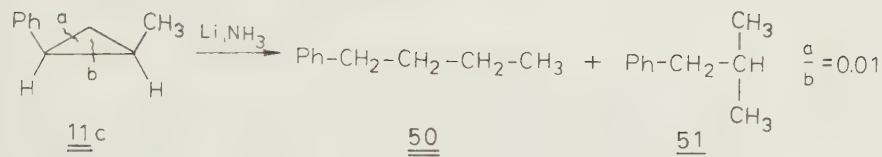
5.1.2 Kinetik der Isomerisierung von [1-D₁]-26c mit Kaliumnaphthalid

Nachdem mehrere qualitative Versuche zwischen Raumtemperatur und -50 °C ausgehend von [1-D₁]-26c stets zu einem Gleichgewicht mit [1-D₁]-26t von 14.5 : 85.5 (+ 1.5) führten, wurde die Geschwindigkeit der Isomerisierung bei vier verschiedenen Temperaturen kinetisch vermessen.

Dabei blieb zu beachten, daß beide Cyclopropane vor allem oberhalb 20 °C in einer Folgereaktion irreversibel zu [3-D₁]-41 und [2-D₁]-42 gespalten wurden (s. 4.5.2)

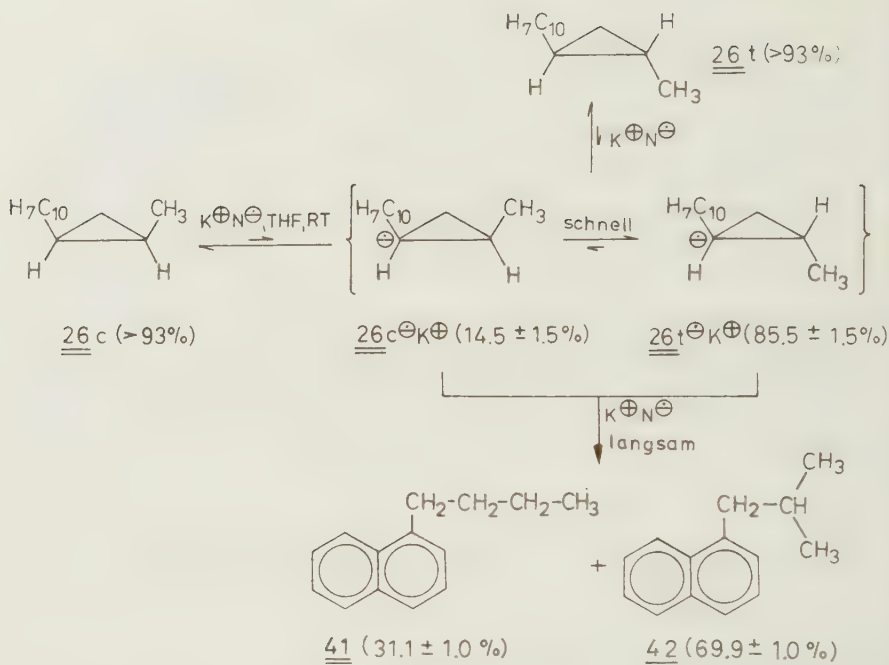


Diese irreversible Ringspaltung verlief jedoch wesentlich langsamer als die cis/trans-Isomerisierung, die selbst bei - 50 °C noch beobachtbar war, während 41 und 42 bei dieser Temperatur auch nach 48 h gaschromatographisch noch nicht nachweisbar waren. Staley und Rocchio⁹²⁾ beobachteten bei der Reduktion des Phenyl-analogon 11 mit Lithium in Ammoniak eine eindeutige Geometrie-abhängigkeit der Ringöffnung.⁹³⁾ Während 11c bevorzugt n-Butylbenzol (50) ergab, führte das trans-Isomere 11t nahezu ausschließlich zu i-Butylbenzol (51).



In Analogie dazu wurden bei der reduktiven Ringspaltung von 26c bzw. 26t durch Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran unterschiedliche Anteile an n-Butylnaphthalin (41) und i-Butylnaphthalin (42) erwartet.

Das Experiment ergab jedoch nach einer Reaktionszeit von 12 h bei Raumtemperatur, von beiden Isomeren ausgehend, das identische Gemisch von 41 : 42 = 69 : 31. Dies ließ nur den Schluß zu, daß die Isomerisierung, die ja zu einem Gleichgewichtsgemisch führt, beendet war, bevor die reduktive Ringspaltung zum Zuge kam.



Schema 8: 26c bzw. 26t und Kaliumnaphthalid bei Raumtemperatur: Äquilibrierung vor Eintritt der irreversiblen Ringöffnung

Nach der Klärung der Folgereaktion konnten wir uns der Kinetik selbst zuwenden. Sämtliche Reaktionen erfolgten in einem Ultrakryostaten UK 80DW der Firma Lauda mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Alle Lösungen wurden vor dem Zusammengeben mindestens 1 - 2 h thermostatisiert. Die Probenentnahme zu definierten Zeiten schloß sich nach üblicher Aufarbeitung eine gaschromatographische Analyse (PG 4000, 2.5 m, $T_s = 145^\circ\text{C}$), an. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch dreimaliges Kopieren, Ausschneiden und (nach Trocknung über Calciumchlorid) Wiegen der Peaks. Der Fehler betrug nach diesem Verfahren $\pm 1.5\%$.

5.1.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter

Die elektroneninduzierte Isomerisierung von 26 ist eine sehr komplexe Reaktion, die sich am besten durch eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichte beschreiben läßt, deren Bruttoreaktion jedoch dem mathematischen Formalismus einer nach 1. Ordnung ablaufenden Gleichgewichtsreaktion entspricht, für die folgende Beziehungen gelten:

$$(a) \lg \frac{C_o - C_\infty}{C_t - C_\infty} = \frac{k_{ges}}{2.303} \cdot t$$

C_o gibt die Ausgangskonzentration eines der beiden Isomeren, C_∞ die Gleichgewichts- und C_t die aktuelle Konzentration zur Zeit t an. k_{ges} ist die Gesamtgeschwindigkeitskonstante und setzt sich additiv aus den Teilgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion zusammen.

$$(b) k_{ges} = k_1 + k_{-1}$$

Das Verhältnis k_1/k_{-1} ist durch das Gleichgewichtsgemisch der Isomerisierung festgelegt, wobei die Konzentration der Ausgangsverbindung im Zähler zu stehen hat.

$$(c) \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[Edukt]_\infty}{[Produkt]_\infty}$$

Logarithmisches Auftragen des Konzentrationsquotienten von Gleichung (a) gegen die Zeit ergab in Abhängigkeit von der Temperatur Geraden der Steigung $m = k_T/2.303$, die mit Hilfe einer linearen Regression optimiert und anhand der Korrelationskoeffizienten r auf ihre Güte hin überprüft wurden. Bis mindestens 60 % Umsatz resultierten dabei sehr gute r -Werte. Der Einfachheit halber sind sämtliche Ergebnisse, die von 26c ausgehen mit I, solche die von 26t ausgehen mit II indiziert.

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten k^I bei der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran

T [°C]	T [K]	k_T^I [s ⁻¹]	r ^{a)}
15	288	$5.09 \cdot 10^{-3}$	0.9962
7	280	$1.66 \cdot 10^{-3}$	0.9859
- 15	258	$1.55 \cdot 10^{-4}$	0.9995
- 25	248	$6.84 \cdot 10^{-5}$	0.9957

a) Korrelationskoeffizient

Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gilt nach Arrhenius.

$$(d) \ln k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{oder} \quad \lg k = \lg A - \frac{E_A}{2.303 RT}$$

Mit den Werten aus Tabelle 14 ergab sich die Arrhenius-Aktivierungsenergie für die cis/trans-Isomerisierung von 26 zu $E_A^I = 15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$

Die Berechnung der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und -entropie $\Delta S^\ddagger$ erfolgte mit Hilfe der Eyring-Gleichung:

$$(e) \lg \frac{k^I}{T} = \lg \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303RT}$$

Allerdings wurden nicht die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 14 herangezogen, sondern durch lineare Regression optimierte Werte.

Tabelle 15: Optimierte Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{opt}}^{\text{I}}$ für die Umsetzung von 26c mit Kaliumnaphthalid

T [°C]	T [K]	$k_{\text{opt}}^{\text{I}}$ [s ⁻¹]
15	288	$4.18 \cdot 10^{-3}$
7	280	$1.95 \cdot 10^{-3}$
- 15	258	$1.88 \cdot 10^{-4}$
- 25	248	$5.67 \cdot 10^{-5}$

Mit Gleichung (e) ergab sich:

$$\underline{\underline{\Delta H^{\ddagger} = 14.8 \text{ kcal mol}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{\Delta S^{\ddagger} = -18.1 \text{ eu}}}$$

Diese Ergebnisse standen in guter Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem ACTPAR-Programm.*

$$\underline{\underline{E_{\text{A}} = 15.3 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{\Delta H^{+} = 14.8 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{\Delta S^{\ddagger} = -18.1 \pm 4.3 \text{ eu}}}$$

Für eine einfache monomolekulare Isomerisierung sollte ein Entropiefaktor nahe Null resultieren, während der gemessene stark negative Wert eher für eine bimolekulare Reaktion typisch ist. Dies weist nochmals darauf hin, daß der tatsächliche Mechanismus der elektroneninduzierten cis/trans-Isomerisierung von 26 wesentlich komplizierter ist, als es das Zeitgesetz vermuten läßt. Bei Radikalanionen spielt auch die Solvatisierung eine große Rolle, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird. Die Kinetik enthält somit eine Vielzahl nicht bewertbarer Faktoren und ihr größter Nutzen besteht darin zu zeigen, daß die elektroneninduzierte Isomerisierung von Arylcyclopropanen we-

*Prof. Binsch, Universität München; für die Durchführung der Rechnung herzlichen Dank an FrI. Eva Wille

sentlich geringere Aktivierungsenergien benötigt als die thermische Isomerisierung.⁹⁰⁾

5.1.2.2 Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses bei der Isomerisierung von [1-D₁]-26c mit Kaliumnaphthalid

2-Methyltetrahydrofuran stellt für Radikalanionen ein schlechter komplexierendes Solvens dar als Tetrahydrofuran.⁸⁾ Es war daher geeignet, den Einfluß der Solvatisierung auf die elektroneninduzierte Isomerisierung zu untersuchen.

Die Kinetik der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in 2-Methyltetrahydrofuran bei 7 °C ergab eine Geschwindigkeitskonstante $k_{280}^I(2\text{-MeTHF}) = 2.63 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Für Tetrahydrofuran gilt bei derselben Temperatur:

$$k_{280}^I(\text{THF}) = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die Isomerisierungsgeschwindigkeit von 26 sinkt demnach beim Übergang von Tetrahydrofuran zu 2-Methyltetrahydrofuran etwa um den Faktor 10^3 und belegt damit den großen Einfluß der Solvatisierung auf die Stabilität der radikalanionischen Zwischenstufen und die Aktivierungsenergie der elektroneninduzierten Isomerisierung von Arylcyclopropanen.

5.1.2.3 r-1-Deutero-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan ([1-D₁]-26t) und Kaliumnaphthalid

Ein Gleichgewicht muß von beiden Seiten erreichbar sein. Aus diesem Grunde wurde auch 26t mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran isomerisiert; wegen der geringen prozentualen Änderung von 15 % bis zum Gleichgewichtsgemisch allerdings nur einmal bei - 5 °C. Die Geschwindigkeitskonstante betrug

$$k_{268}^{II} = 6.45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Mit den Gleichungen (a), (b) und (c) folgt für die Hin- und Rückreaktion bei dieser Temperatur:

$$\underline{\underline{k_1^{II} = 9.37 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{k_{-1}^{II} = 5.51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}}$$

Geht man vom cis-Isomeren 26c aus, ergibt sich für dieselbe Temperatur

$$\underline{\underline{k_{268}^I = 5.72 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{k_1^I = 4.89 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{k_{-1}^I = 8.29 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}}$$

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität gilt:

$$k_1^I = k_{-1}^{II} \text{ und } k_{-1}^I = k_1^{II}.$$

Der Vergleich zeigt:

$$k_1^I = 4.89 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ und } k_{-1}^{II} = 5.51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1}^I = 8.29 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ und } k_1^{II} = 9.37 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist mit einer Abweichung von ca. 10 % zufriedenstellend.

5.1.2.4 Das Energieprofil der Isomerisierung

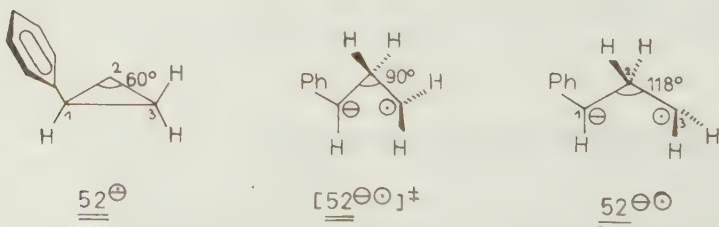
Mit Hilfe der Gleichungen $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ bzw. $\Delta(\Delta G^\ddagger) = -RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}}$ und den Werten aus Abschnitt 5.1.2.1 ergaben sich für die freie Aktivierungsenthalpie der elektroneninduzierten Isomerisierung von 26c unter dem Einfluß von Kaliumnaphthalid

in Tetrahydrofuran $\Delta G_{273}^{\ddagger} = 19.70 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für den Unterschied zwischen den freien Aktivierungsenthalpien von 26c und 26t

$$\Delta(\Delta G_{273}^{\ddagger}) = 0.96 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Mit diesen Informationen ließ sich wenig über den komplexen Reaktionsablauf aussagen, der aus einer Folge von Gleichgewichten zwischen den Radikalanionen und Neutralkmolekülen von Naphthalin, 26c, 26t sowie ringoffenen Zwischenstufen bestehen muß. Eine Möglichkeit, diesem Problem näher zu kommen, bot die Berechnung der Energieinhalte wahrscheinlicher Zwischenstufen und Übergangszustände. Selbstverständlich konnte dafür kein so großes und kompliziertes Molekül wie das 1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (26) herangezogen werden. Als Modellsubstanz diente daher Phenylcyclopropan (52). Berechnungen nach dem MNDO-Verfahren* ergaben für das ringgeschlossene Radikalanion 52[•] in der günstigeren bisektischen Konformation⁹⁴⁾ eine Bildungsenthalpie $H_f = 38.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei einem Winkel nahe 60° an C-2.

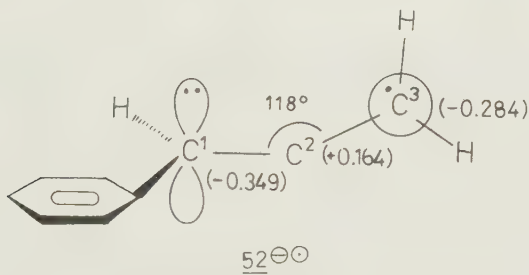
Von den ringoffenen Trimethylenradikalanionen 52^{••} wies dasjenige mit einem Winkel von ca. 118° an C-2 und orthogonaler Anordnung von anionischem und radikalischem Zentrum mit $H_f = 50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ die geringste Bildungsenthalpie auf. Für den Übergangszustand der Ringöffnung bzw. des Ringschlusses [52^{••}] ‡ mit einem Winkel von ca. 90° an C-2, bei dem anionisches und radikalisches Zentrum um ca. 45° gegeneinander verdreht sind, erhielt man eine Bildungsenthalpie $H_f = 65 \text{ kcal mol}^{-1}$.



$(H_f = 38.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) (H_f = 65 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) (H_f = 50.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$

* Herrn Dr. H. U. Wagner, Universität München, sei herzlich für die Durchführung dieser Rechnungen gedankt.

Das Trimethylenradikalanion $\underline{\underline{52}}^{\ominus\ominus}$, das keine Rotationsbarriere bezüglich der C^2C^3 -Achse aufweist, sei zur Verdeutlichung noch einmal in einer anderen Perspektive gezeichnet.

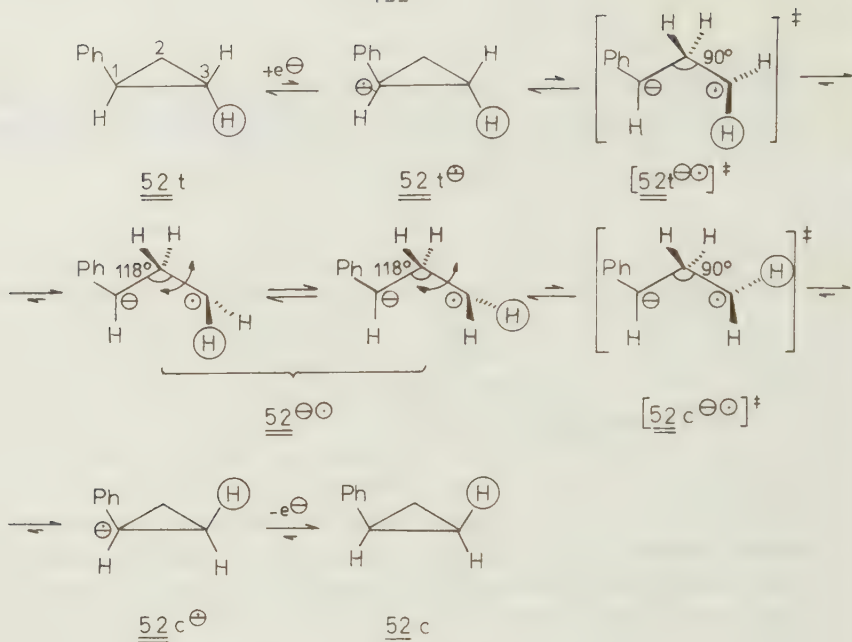


Die Zahlen in Klammern geben die Ladungsverteilung an den einzelnen Zentren an und zeigen, daß auch an C-3 eine beträchtliche negative Ladung sitzt und $\underline{\underline{52}}^{\ominus\ominus}$ demnach durch zwei Grenzstrukturen beschrieben werden muß.



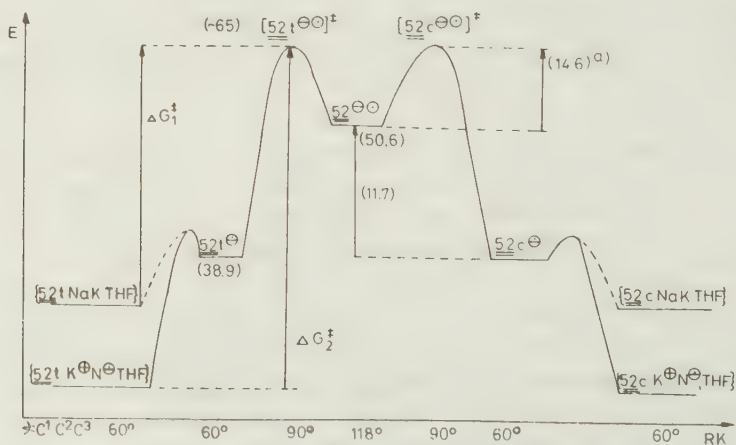
Jeder erneute Ringschluß bedarf einer 90° -Rotation um die C^2C^3 - (bzw. C^1C^2)-Achse mit gleichzeitiger Verkleinerung des Winkels an C-2, wobei bis zu einer Drehung von 45° und einem Winkel von 90° an C-2 Energie aufgewendet werden muß.

Die Umsetzung von Phenylcyclopropan ($\underline{\underline{52}}$) mit Elektronendonatoren nimmt demnach folgenden Verlauf: In einem vorgelagerten Gleichgewicht, das fast ausschließlich auf der Seite von $\underline{\underline{52}}$ liegt (s. 4.5), wird etwas Radikalanion $\underline{\underline{52}}^{\ominus}$ gebildet, das dann über $[\underline{\underline{52}}^{\ominus\ominus}]^{\ddagger}$ den Ring zum Trimethylenradikalanion $\underline{\underline{52}}^{\ominus\ominus}$ öffnen und auf demselben Weg wieder zum Cyclopropan $\underline{\underline{52}}$ zurückreagieren kann. Da C-3 zwei identische Substituenten trägt und deshalb kein Übergangszustand bevorzugt ist, wird, wenn man das zur Phenylgruppe trans-stehende H-Atom an C-3 markiert, nach einiger Zeit 50 % cis zur Phenylgruppe stehen. Dieser Reaktionsverlauf wird durch Schema 9 verdeutlicht.



Schema 9: Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von "markiertem" **52** mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran

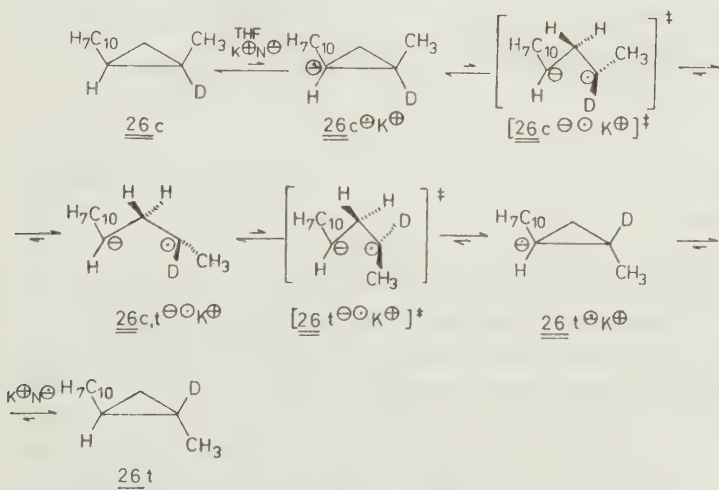
Das Energieprofil dieser "Isomerisierung" hat etwa folgendes Aussehen:



Abbildungung 1: Energieschema der Zwischenstufen bei der Umsetzung von **52** mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran
a) Energie in kcal·mol⁻¹ (MNDO)

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_1^\ddagger$ für das System $\{\text{NaK}, \text{THF}, \underline{52}\}$ ist geringer als $\Delta G_2^\ddagger$ für $\{\text{K}^\oplus\text{N}^\ominus, \text{THF}, \underline{52}\}$, da das Reduktionsvermögen der Kalium-Natrium-Legierung höher ist als das von Kalium-naphthalid.

Um auf die ursprüngliche Problematik zurückzukommen, mußte versucht werden, die Ergebnisse der MNDO-Berechnungen von Phenylcyclopropan (52) auf die 1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropane (26) zu übertragen. Dabei war vor allem die Auswirkung der nicht gleichartigen Substitution am radikalischen Zentrum auf die Energieinhalte der ringoffenen Zwischenstufen zu diskutieren. Wie Modelle und auch Schema 10 deutlich zeigen, führt eine Methylsubstitution am Radikalzentrum bei den orthogonalen Trimethylenradikalanion-Zwischenstufen von 26 aus Symmetriegründen nur zu einem einzigen Produkt $\underline{26c}^{\ominus\ominus}$, während für die um 45° verdrehten Übergangszustände $[\underline{26c}^{\ominus\ominus}]^\ddagger$ und $[\underline{26t}^{\ominus\ominus}]^\ddagger$ unterschiedliche Geometrien und damit auch unterschiedliche Aktivierungsenergien resultieren. Das stereochemische Ergebnis dieses Unterschieds ist die cis/trans-Isomerisierung bei der Umsetzung von 26 mit Kaliumnaphthalid.

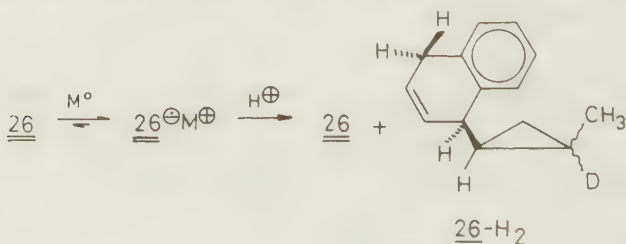


Schema 10: Stereoisomerisierung von 26 unter dem Einfluß von Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran

Obwohl der Elektronentransfer von Naphthalid auf 26 annähernd thermoneutral verlaufen sollte,⁸⁴⁾ ist wie beim Phenylcyclopropan 52 zu wenig $26^{\ominus}K^{\oplus}$ im vorgelagerten Gleichgewicht enthalten, als daß es durch Protonierung in meßbaren Mengen abgefangen werden könnte.

Die Aktivierungsenergie für die Übertragung eines Elektrons von $N^{\ominus}$ auf $N^{\ominus}$ beträgt bei einer Austauschrate $k = 3.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ca. 4 kcal mol^{-1} ; sie wird im wesentlichen dazu benötigt, Solvensmoleküle vom Radikalanion zu entfernen.⁸⁴⁾

Der Energieunterschied zwischen $\{K^{\oplus}N^{\ominus}, \text{THF}, \underline{26}\}$ und $\{N^{\ominus}, \text{THF}, 26^{\ominus}K^{\oplus}\}$ muß bei einer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Nachweisgrenze von ca. 10 % für Dihydro-(α)-naphthylcyclopropane mindestens 1 kcal mol^{-1} betragen und die Reaktion insgesamt endotherm verlaufen. Ganz anders sieht es bei der Verwendung von Alkalimetallen aus: $\{\text{NaK}, \text{THF}, \underline{26}\}$ liegt auf der Energieleiter wesentlich höher als $\{26^{\ominus}K^{\oplus}, \text{THF}\}$, so daß das Gleichgewicht auf der Seite von $26^{\ominus}K^{\oplus}$ liegt und Protonierung zu den Dihydro(α)-naphthylcyclopropanen 26-H₂ führt (s. 4.5.1).



Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse erlauben nun zusammen mit den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung ein Energieprofil für die Isomerisierung von 26 mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran vorzuschlagen.

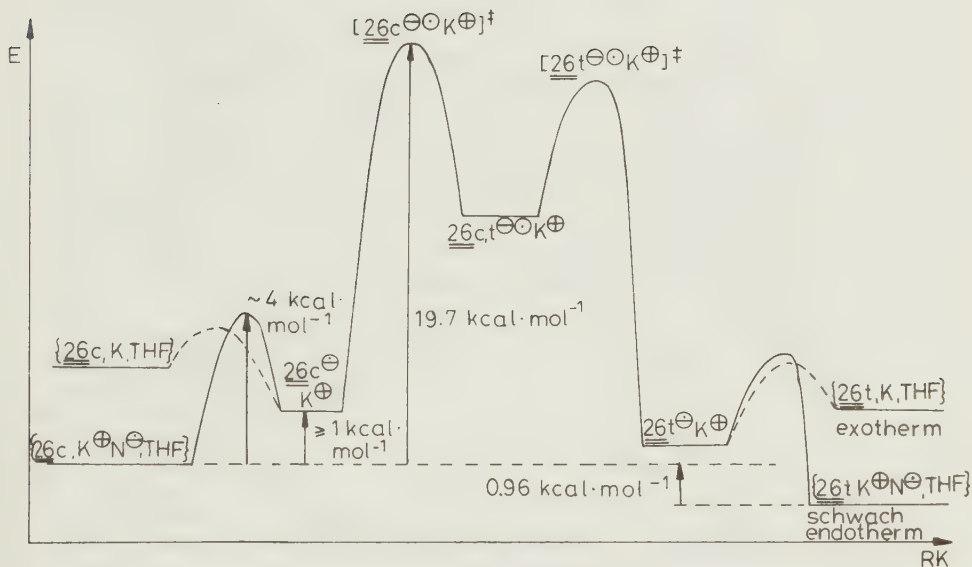
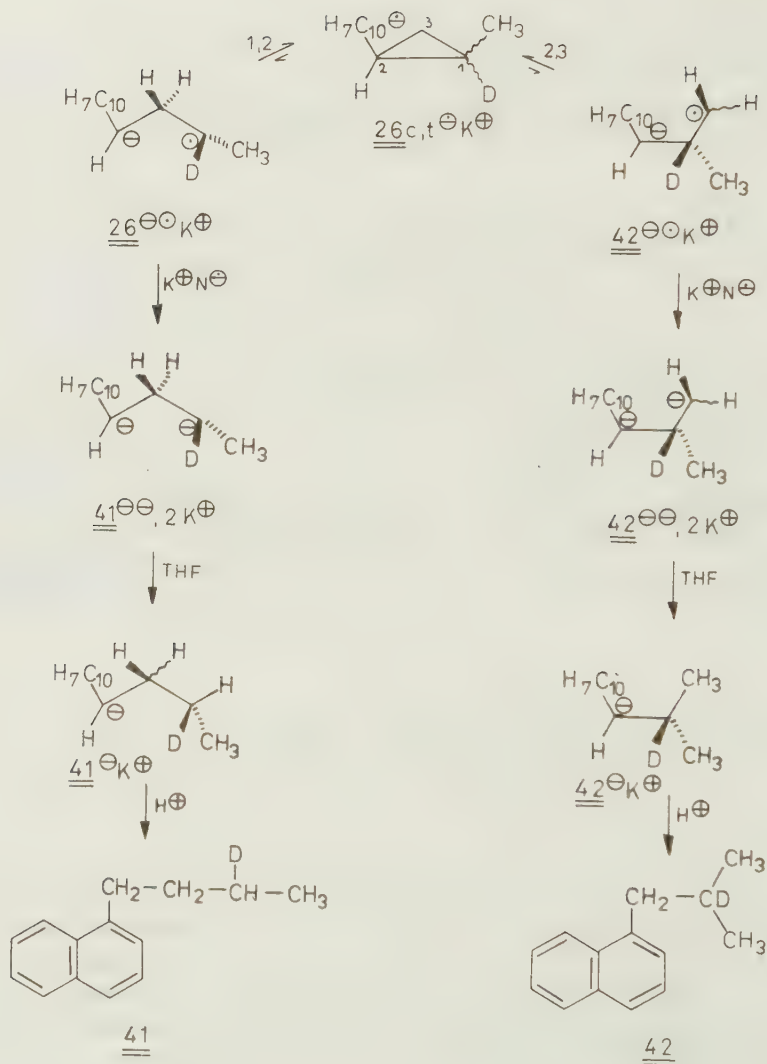


Abbildung 2: Energieprofile der Isomerisierung von 26 mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran

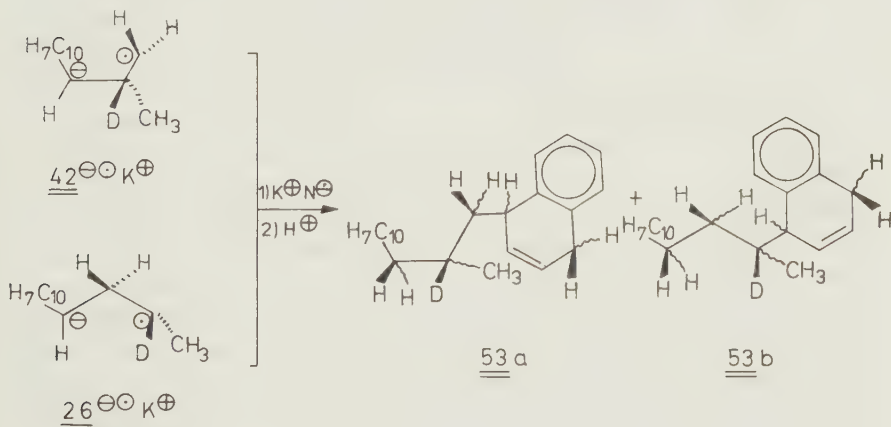
Wie die irreversiblen Folgereaktionen zeigen, wird neben dem in Schema 10 und Abbildung 2 gezeigten C^1C^2 -Bindungsbruch auch die C^2C^3 -Bindung gespalten. Ob dies bei der Isomerisierung ebenfalls zutrifft, oder ob nur eine der beiden Bindungen geöffnet wird, kann nicht entschieden werden. Folgender Hinweis spricht für beide Wege: Die Reaktion verläuft immer dann irreversibel, wenn Trimethylenradikalanionen zu den entsprechenden Dianionen weiterreduziert werden, die dann an der Alkylkaliumposition spontan das Lösungsmittel deprotonieren⁶⁶⁾ und in die in Tetrahydrofuran gegen Protonierung stabilen α -Naphthylanionen 41⁻K⁺ und 42⁻K⁺ übergehen, die stets nebeneinander auftraten.



Schema 11 a: Mechanismus der irreversiblen Ringspaltung von 26 durch Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran

Da die Dianionbildung eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als die cis/trans-Isomerisierung, kann sie durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur vollständig unterdrückt werden.

Die destillative Aufarbeitung verschiedener Ansätze, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ergab je nach Reaktionsdauer zwischen 22 und 76 % Ausbeute an 26, 41 und 42. Anschließend Säulenchromatographie des Rückstandes über Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff als Eluierungsmittel führte dann noch in 15 - 30 % Ausbeute zu den radikalischen Abfangprodukten der Trimethylenradikalanionen durch Naphthalid (53).



Schema 11 b: Nachweis der Trimethylenradikalanion-Zwischenstufen bei der elektroneninduzierten Isomerisierung von 26 durch Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran.

Eine Unterscheidung zwischen 53a und 53b, die jeweils als Diastereomerenpaare vorliegen sollten, war durch 60 MHz- ^1H -NMR-Spektroskopie genausowenig möglich, wie mit Hilfe des Zerfallsmusters der Massenspektren, wenngleich das Gemisch, das als zähes Öl vorlag, eine richtige CH-Analyse ergab. Die radikalischen Kopplungsprodukte 53 stellen jedoch auf jeden Fall einen weiteren Beweis für die Existenz der Trimethylenradikalanionen dar.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch eine Bemerkung zu dem der Isomerisierung vorgelagerten Gleichgewicht zwischen Naphthalid und Cyclopropan gemacht: Die Lage dieses Gleichgewichts spielt bei der Isomerisierung von Cyclopropan-Kohlenwasserstoffen offenbar eine sekundäre Rolle, da sämtliche Teilschritte der Reaktion reversibel verlaufen und jede noch so kleine Konzentration an Cyclopropylradikalanion letztlich zum thermodynamischen Gleichgewichtsgemisch der Cyclopropane führen muß. Ganz anders sieht die Situation bei der irreversiblen, kinetisch gesteuerten Umsetzung der Cyclopropylhalogenide aus. Hier vermag die Gleichgewichtslage

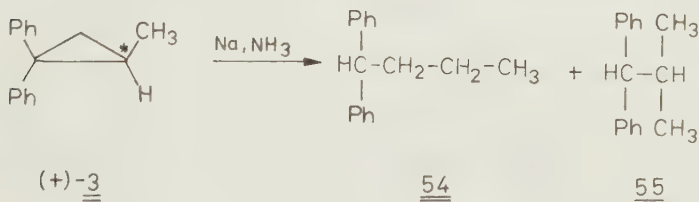


das Auftreten bzw. Fehlen von Retention der Konfiguration in Abhängigkeit vom austretenden Halogen zu erklären. Sie wird vom Verhältnis der Solvenselektronenaffinitäten der Cyclopropylhalogenide, die, wie Pulsdifferential-Polarographie zeigte,⁶³⁾ in der Reihe Cp-I > Cp-Br > Cp-Cl abnehmen, zum Redoxpotential der Naphthalidlösung bestimmt. Da, wie im zweiten Kapitel ausführlich dargelegt, nur die intramolekulare Abfangreaktion von Cp-Hal[⊕]M[⊖] zu Retention der Konfiguration führt, ist dessen Konzentration in der Reaktionslösung und damit obiges Gleichgewicht von entscheidender Bedeutung. Hat die geringe Retention der Cyclopropylchloride nicht vielleicht ihre Ursache darin, daß im Gegensatz zu den Bromiden und Iodiden fast kein Cp-Cl[⊕]M[⊖] im Gleichgewicht vorhanden ist? Eine genaue Betrachtung des zweiten Kapitels zeigt, daß dieser Nachtrag zweifellos nur einen Aspekt der Problematik der Cp-Hal[⊕]M[⊖]-Radikalanionen darstellt, dessen Diskussion allerdings lohnenswert scheint, da er die Zunahme der Retention der Konfiguration in der Reihe Cl < Br < I befriedigend zu erklären vermag.

5.2 Reduktive Ringspaltung von Cyclopropanen mit Alkalimetallen in Ammoniak

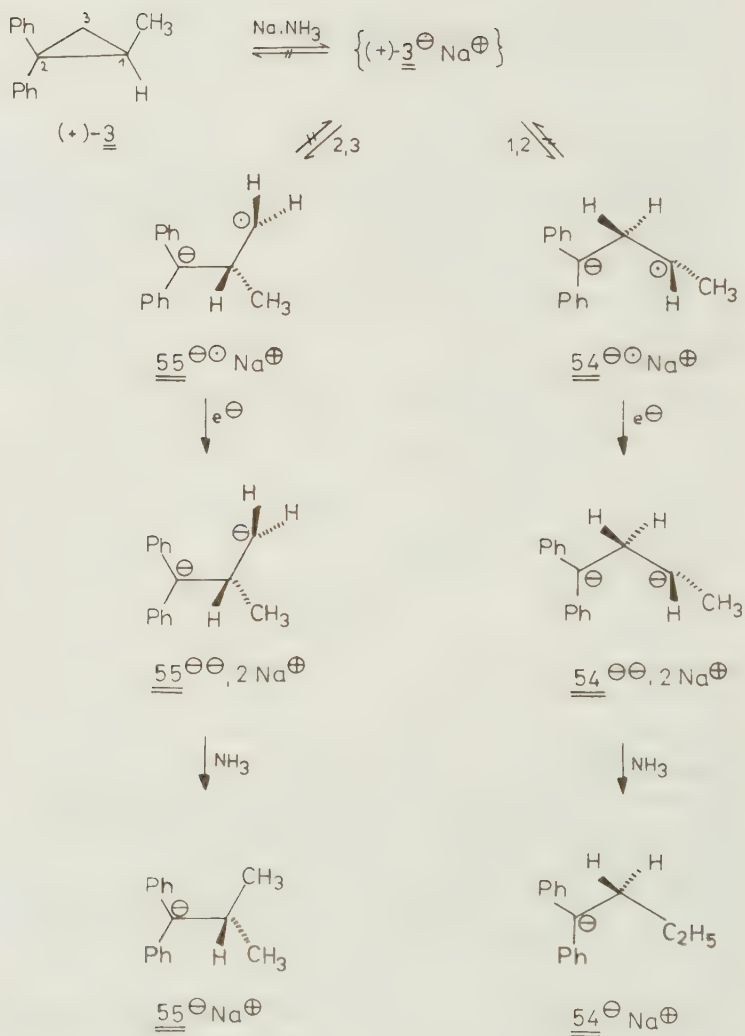
Dieser Abschnitt soll die Unterschiede, aber auch die Gemeinsamkeiten bei den Umsetzungen akzeptorsubstituierter Cyclopropane mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran und flüssigem Ammoniak herausstellen.

Die reduktive Ringspaltung von Aryl- und $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -substituierten Cyclopropanen in protischen Lösungsmitteln ist lange bekannt (92,93,95a-f). So setzten Walborsky und Pierce^{95f)} optisch aktives 3 mit Natrium in Ammoniak um und beobachteten die Ringöffnung zu 1,1-Diphenylbutan(54) und 1,1-Diphenyl-2-methylpropan(55).

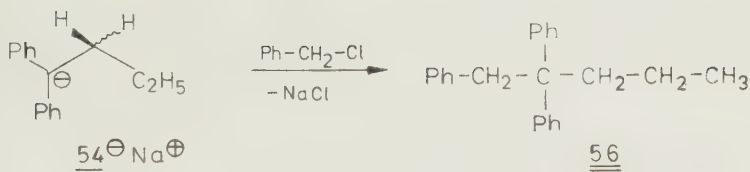


Zurückgewonnenes (+)-3 wies 100 % Retention der Konfiguration auf. Das Radikalanion $\underline{3}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ konnte auch ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, so daß Walborsky eine sofortige irreversible Ringöffnung zu den Trimethylenradikalanionen $\underline{54}^{\ominus\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ und $\underline{55}^{\ominus\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ annahm, die ihrerseits zu den Dianionen $\underline{54}^{\ominus\ominus}, 2\text{Na}^{\oplus}$ und $\underline{55}^{\ominus\ominus}, 2\text{Na}^{\oplus}$ weiterreduziert werden sollten.

Die Dianionen $\underline{54}^{\ominus\ominus}, 2\text{Na}^{\oplus}$ und $\underline{55}^{\ominus\ominus}, 2\text{Na}^{\oplus}$ deprotonieren spontan das Lösungsmittel zu den Diphenylmethylanionen $\underline{54}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ und $\underline{55}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$, die in Ammoniak einigermaßen gegen Protonierung stabil sind⁹⁶⁾ und deshalb, zumindest im Falle von $\underline{54}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$, mit Benzylchlorid zu 1,2,2-Triphenylpentan (56) abgefangen werden konnten.

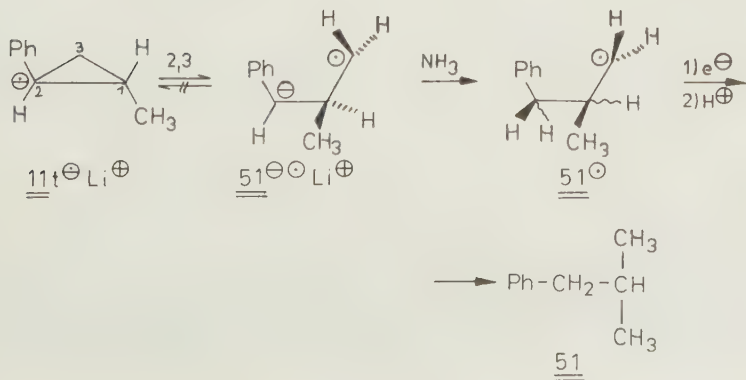
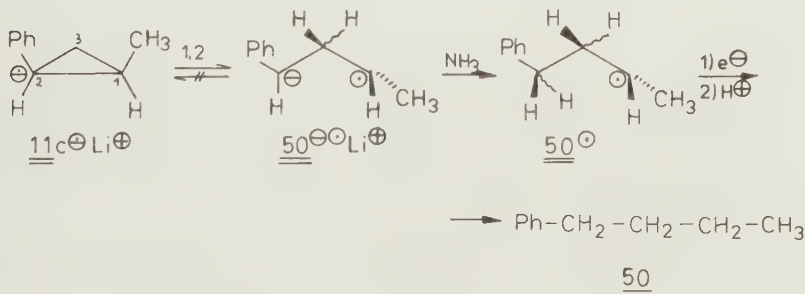


Schema 12: Mechanismus der irreversiblen reduktiven Ringspaltung von $(+)\text{-}\underline{\underline{3}}$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak.



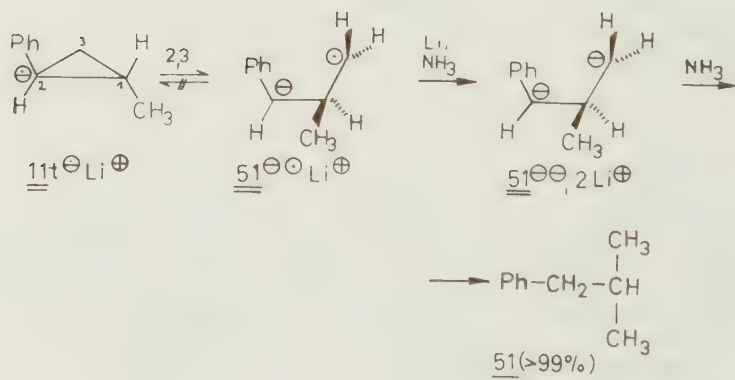
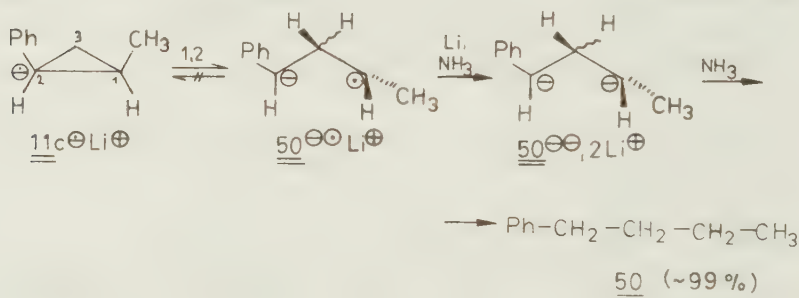
Im Gegensatz zur Diphenylmethylverbindung erleidet Benzylkalium in Ammoniak sofortige Ammonolyse.⁹⁷⁾ Dies gilt auch mit Lithium und Natrium als Gegenionen.^{110,114)} Für die Tatsache, daß weder Walborsky und Pierce^{95f)} bei der Umsetzung von (+)-3 mit Natrium in Ammoniak Racemisierung noch Staley und Rocchio⁹²⁾ bei der Reduktion von 11 mit Lithium in Ammoniak Isomerisierung beobachten konnten, gibt es zwei Erklärungen:

a) Ammoniak ist in der Lage, Trimethylenradikalanionen rasch zu protonieren.



- b) Das Reduktionsvermögen der Alkalimetalle ist in Ammoniak genügend hoch, um Trimethylenradikalanionen sofort irreversibel zu den Dianionen zu reduzieren, die ihrerseits spontan das Lösungsmittel deprotonieren. Die Abfangsreaktion von $\underline{54}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ durch Benzylchlorid spricht zumindest bei dem Diphenylcyclopropan 3 für diesen Reaktionsverlauf.

Eine vorgelagerte Isomerisierung ist auch deshalb auszuschließen, weil von 11c und 11t ausgehend stark unterschiedliche Gemische an 50 und 51 erhalten werden (s. 5.1.2).

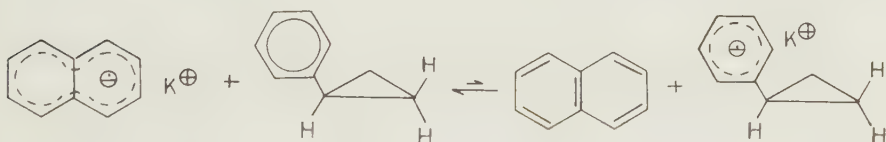


Der entscheidende Unterschied im Vergleich zu Umsetzungen in Tetrahydrofuran ist also die Irreversibilität der Einzelschritte bei der Reduktion in flüssigem Ammoniak, die einer-

seits auf das höhere Redoxpotential der Alkalimetalle in diesem Lösungsmittel andererseits auf die größere Protonenaktivität zurückgeführt werden muß.

5.3 Homogene elektroneninduzierte Isomerisierungen bei monophenylsubstituierten Cyclopropanen

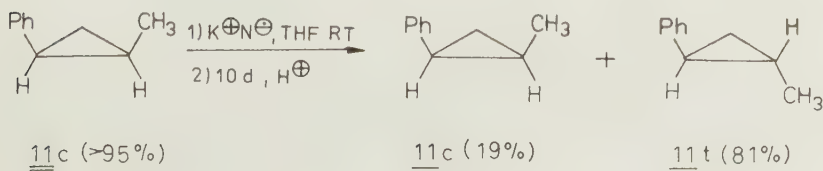
Unter den Arylcyclopropanen weisen die Phenylverbindungen den schlechtesten möglichen Elektrophor auf. Da das für das Eintreten der Reaktion maßgebliche Gleichgewicht



im Vergleich zum (α)-Naphthylcyclopropan 26 erheblich weiter auf der linken Seite liegt,⁸⁾ ließ sich eine wesentliche Verlangsamung der Isomerisierung voraussagen.

5.3.1 1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11) und Kaliumnaphthalid

Die Umsetzung von 11c (>95 % isomerenrein) mit 5 Äquivalenten Kaliumnaphthalid bei Raumtemperatur ergab nach 4 Tagen 48 % 11c neben 52 % 11t und nach 10 Tagen 19 % 11c und 81 % 11t.



Mikrodestillation führte in 59 % Ausbeute zu den Kohlenwasserstoffen. Um einen direkten Vergleich zwischen den Aktivierungsenergien bei Naphthyl- und Phenylsubstitution zu erhalten, sollte die Isomerisierung von 11c ebenfalls kinetisch untersucht werden.

5.3.1.1 Kinetik der Isomerisierung

Die Kinetik der Isomerisierung von 11c unter dem Einfluß von Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran verlief im wesentlichen analog zu der bei 26. Aufgrund der geringeren Reaktivität von 11 wurde jedoch, um vernünftige Isomerisierungsraten zu bekommen, zwischen 30 und 90 °C gemessen, wobei allerdings Umsetzungen oberhalb 60 °C sehr schnell durch irreversible reduktive Ringspaltung zu den Butylbenzolen 50 und 51 führten und deshalb keine brauchbaren k-Werte für die Isomerisierung lieferten. Grundsätzlich wurden nur solange Meßpunkte zur Berechnung der Isomerisierungsrate herangezogen, als sich der Gesamtanteil an 50 und 51 unterhalb 10 % bewegte. Diese Grenze war bei 60 °C nach 6 Stunden erreicht. Die Bestimmung der Gleichgewichtslage erfolgte bei Raumtemperatur, wobei ausgehend von 11c eine Grenzkonzentration an 11t von 85.5 ± 1.5 % erreicht wurde, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Werten für das Naphthylanalogon 26 übereinstimmte.

Tabelle 16: k-Werte für die Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran

T [°C]	T [K]	k [s ⁻¹]	r ^{a)}
30	303	$2.21 \cdot 10^{-6}$	0.9535
40	313	$5.48 \cdot 10^{-6}$	0.9234
50	323	$2.13 \cdot 10^{-5}$	0.9905
60	333	$3.97 \cdot 10^{-5}$	0.9850

a) Korrelationskoeffizient

Die Berücksichtigung eines Fehlers von $\pm 2.5\%$ bei der elektronischen Integration der Gaschromatogramme ergab eine Genauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von durchschnittlich $\pm 8.2\%$. Mit den Werten aus Tabelle 16 folgt für die Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid eine Arrhenius-Aktivierungsenergie $E_A = 20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$

Zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und -entropie $\Delta S^\ddagger$ wurden die k-Werte wiederum mit Hilfe der Regressionsgeraden optimiert.

Tabelle 17: Optimierte Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid

T [°C]	T [K]	$k_{\text{opt}} [\text{s}^{-1}]$
30	303	$2.16 \cdot 10^{-6}$
40	313	$6.29 \cdot 10^{-6}$
50	323	$1.71 \cdot 10^{-5}$
60	333	$4.39 \cdot 10^{-5}$

Damit ergab sich $\Delta H^\ddagger = 19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta S^\ddagger = -20.1 \text{ eu}$$

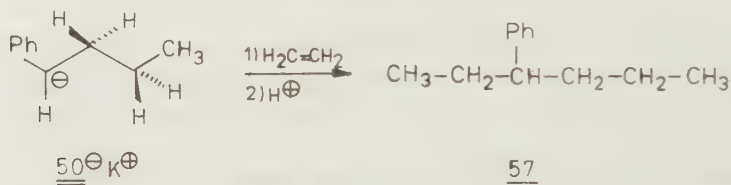
Diese Werte stimmten gut mit Rechnungen nach dem ACTPAR-Programm* überein (Parameterkorrelation 0.99938):

$$\Delta H^\ddagger = 19.5 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -20.2 \pm 5.6 \text{ eu}$$

* Prof. Dr. G. Binsch, Universität München; für die Durchführung der Rechnung vielen Dank an FrI. Eva Wille.

Im Anschluß an die Kinetik wurden sämtliche GC-Proben sowie die Restlösungen vereinigt, wie üblich aufgearbeitet und einer Mikrodestillation unterzogen. Dabei ließ sich neben den Cyclopropanen und Butylbenzolen auch 3-Phenylhexan (57) nachweisen, das durch Reaktion des Benzylianions 50[⊖]K[⊕] mit Ethylen aus der Etherspaltung von Tetrahydrofuran entstanden war (s. 5.4.2).



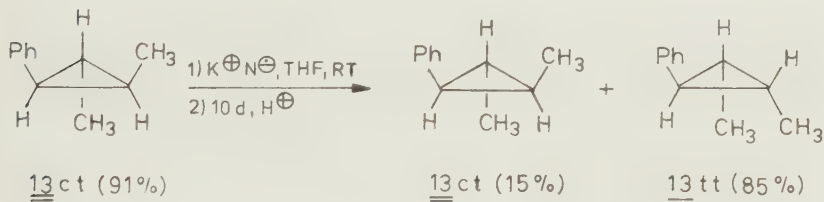
5.3.1.2 Vergleich der Aktivierungsparameter der elektroneninduzierten Isomerisierung von Cyclopropanen mit Phenyl- und (α)-Naphthylelektrophor anhand der Verbindungen 11 und 26

Der Unterschied der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta(\Delta G_{ct}^{\ddagger})$ für die cis/trans-isomeren, sich nur durch den Elektrophor unterscheidenden Cyclopropane 11 und 26 ist gleich und beträgt ca. 1 kcal mol⁻¹. Auch die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ von etwa -20 eu stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein und weist möglicherweise auf eine gleichartige Solvensbeteiligung hin. Der Unterschied in der Elektronenaffinität der Elektrophore macht sich jedoch beim Übergang vom (α)-Naphthyl- zum Phenylcyclopropan durch eine Zunahme der Aktivierungsenergie um ca. 5 kcal mol⁻¹ bei gleichzeitiger Abnahme der Isomerisierungsrate um den Faktor 10³ bemerkbar. Als wichtigstes Ergebnis muß die Tatsache betrachtet werden, daß in beiden Fällen für die elektroneninduzierte, über Trimethylenradikalanionen verlaufende Isomerisierung weit weniger Aktivierungsenergie benötigt wird, als für die thermische Isomerisierung, die über Trimethylen-diradikale verläuft.⁹⁰⁾ Der Grund dafür ist sicherlich u. a. in dem vergleichsweise geringen energetischen Unterschied zwischen ring-

geschlossenen Cyclopropan- und ringoffenen Trimethylenradikalanionen zu suchen.

5.3.2 1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan(13) und Kaliumnaphthalid

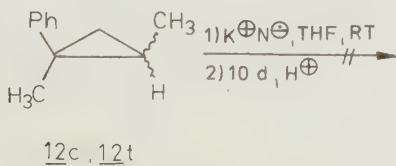
Die Umsetzung eines Gemisches aus 91 % 13ct und 9 % 13tt (GC) mit 5 Äquivalenten Kaliumnaphthalid bei Raumtemperatur ergab nach 10 Tagen in 69 % Ausbeute eine farblose Kohlenwasserstofffraktion, die nur noch 15 % 13ct neben 85 % 13tt enthielt.



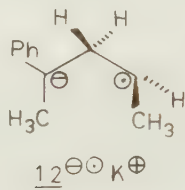
Kaliumnaphthalid in 2-Methyltetrahydrofuran führte nach einer Reaktionsdauer von 10 Tagen zu 100 % Ausgangsprodukt (s. 5.1.2.2).

5.3.3 1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12) und Kaliumnaphthalid

Weder 12c noch 12t zeigten Isomerisierung unter dem Einfluß von Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran.



Das Ausbleiben der Reaktion ist offensichtlich auf die Methylsubstitution am potentiell benzylianionischen Zentrum zurückzuführen, da als Zwischenstufe das ungünstigere tertiäre Trimethylenradikalanion $\underline{\underline{12}}^{\ominus\ominus}\text{K}^{\oplus}$ hätte auftreten müssen.



Die Isomerisierung von 12 gelang jedoch durch Umsetzung mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung, die ein erheblich größeres Reduktionspotential aufweist als Kaliumnaphthalid.

5.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie 11 und 13 zeigen, lassen sich auch Monophenylcyclopropane mit Kaliumnaphthalid isomerisieren, wenn das benzyllische Kohlenstoffatom nicht zusätzlich alkylsubstituiert ist. Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur und darunter zwar sehr langsam, führen jedoch ausschließlich zu Isomerisierung. Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Reaktion beträchtlich, liefert aber sehr schnell Ringspaltungsprodukte in Analogie zu den Beobachtungen bei den Naphthylcyclopropanen 26.

5.4 Basen- und elektroneninduzierte Stereoisomerisierungen in heterogener Phase

Alkalimetalle weisen höhere Redoxpotentiale auf als Lösungen von Naphthalinradikalanionen und sollten sich daher besonders für die Isomerisierung von Cyclopropanen eignen, die mit Naphthaliden nicht oder nur sehr langsam reagieren. Eine Reihe von Umsetzungen zeigte jedoch, daß Phenylcyclopropane mit Natrium in Tetrahydrofuran überhaupt nicht, mit Lithium sehr langsam, mit Kalium dagegen etwas schneller isomerisierten. Sowohl mit Lithium als auch mit Kalium wurden jedoch bereits bei Raumtemperatur sehr schnell Ringöffnungsprodukte gebildet. Die Geschwindigkeit dieser heterogenen Umsetzungen ist eine Funktion des Redoxpotentials des Metalls, der Temperatur, der Rührgeschwindigkeit und der verfügbaren Metalloberfläche, wobei der letzte Faktor aufgrund des mechanischen Zuschneidens des Metalls zur Reaktionslösung für vergleichende Umsetzungen nicht standardisierbar ist und innerhalb sehr weiter Grenzen variieren kann. Es galt daher Bedingungen zu finden, die denen der homogenen Umsetzungen möglichst nahe kommen und es gestatten, die Größe der Metalloberfläche innerhalb möglichst enger Grenzen festzulegen. Die Lösung dieses entscheidenden Problems bestand im Übergang vom fest-flüssig- zum flüssig-flüssig-Zweiphasensystem, den der Einsatz von Kalium-Natrium-Legierung ermöglichte. Die flüssige Metall-Legierung, die sich mit Hilfe eines mit Glas ummantelten Magnetrührstäbchens zu winzigen Kügelchen zerrühren ließ, hatte gegenüber den festen Alkalimetallen als entscheidende Vorteile eine stark vergrößerte und gleichzeitig immer saubere Metalloberfläche; dies machte sich in einer wesentlichen Erhöhung der Isomerisierungsgeschwindigkeit der Phenylcyclopropane bemerkbar, ohne daß die irreversiblen reduktiven Ringspaltungen gleichermaßen beschleunigt wurden. Der Grund dafür ist sicherlich in der Tatsache zu suchen, daß feste Metalloberflächen Zweielektronenübertragungen und damit die Bildung von Dianionen begünstigen. 26,29)



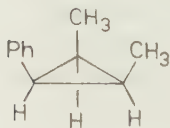
Die basenkatalysierte Isomerisierung der Arylcyclopropane, die ein benzylisches Proton aufweisen, mußte ebenfalls untersucht werden, um eine Äquilibrierung über benzylanionische Zwischenstufen ausschließen zu können.

5.4.1 Umsetzungen mit Kalium-Natrium-Legierungen in Tetrahydrofuran und 2-Methyltetrahydrofuran

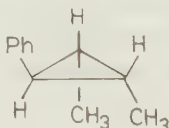
In der Regel kamen Legierungen der Zusammensetzung $\text{NaK}_{0.9}$, die bis 5°C flüssig sind, zum Einsatz.⁹⁸⁾ Nach der Zugabe der berechneten Menge der Metalle unter Argon in das gewünschte Lösungsmittel, wurde mit einem Glasrührstäbchen solange gerührt, bis sich die flüssige Legierung in Form sehr vieler winziger Perlen gebildet hatte. Anschließend erfolgte die Zugabe der zu untersuchenden Cyclopropane. Zu definierten Zeiten wurden Proben gezogen, mit Isopropanol protoniert und nach üblicher Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert. Die Ausbeute an Cyclopropanen lag nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und Mikrodestillation bei 55 - 65 %.

5.4.2 1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan (13)

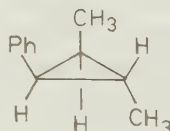
Es existieren drei Isomere



13 cc



13 tt



13 ct

13ct konnte durch Halogenmetallaustausch aus dem entsprechenden Bromid erhalten werden. Die Addition von Phenylcarben an cis-Buten ergab 13cc und 13tt in einem Verhältnis von syn : anti = 2.47. Daraus ließ sich reines 13tt durch Isomerisierung mit Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid (t-BuOK/DMSO) gewinnen.⁹⁹⁾

Die quantitative Bestimmung eines Gemisches dieser drei Isomeren konnte wegen der geringen Methylgruppenseparation, verbunden mit teilweiser Überlappung der übrigen Ringprotonen, nicht ¹H-NMR-spektroskopisch erfolgen. Als Mittel der Wahl erwies sich die gaschromatographische Analyse (SE-30, 1.5 m, T_s = 145 °C), die folgende Retentionszeiten ergab:

13ct: 5.5 min

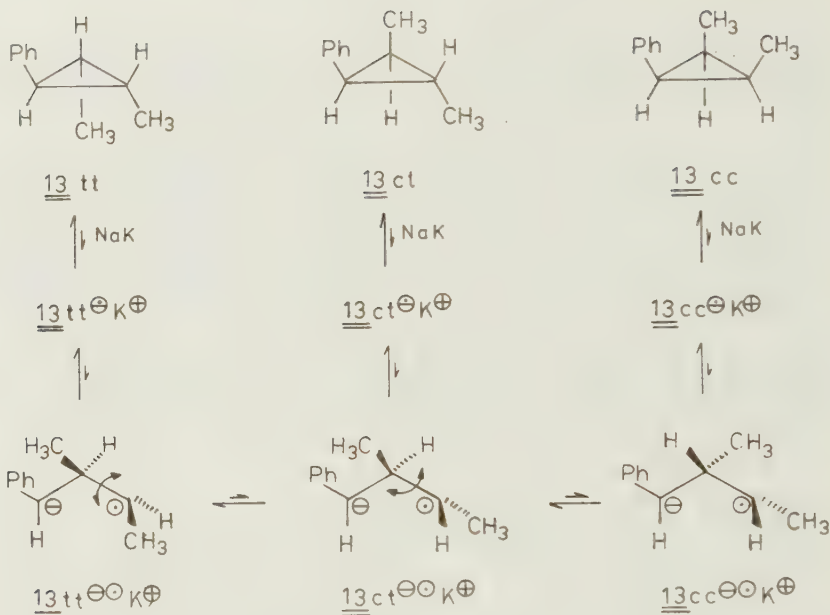
13tt: 6.8 min

13cc: 7.6 min

5.4.2.1 13 und Kalium-Natrium-Legierung¹⁰⁰⁾

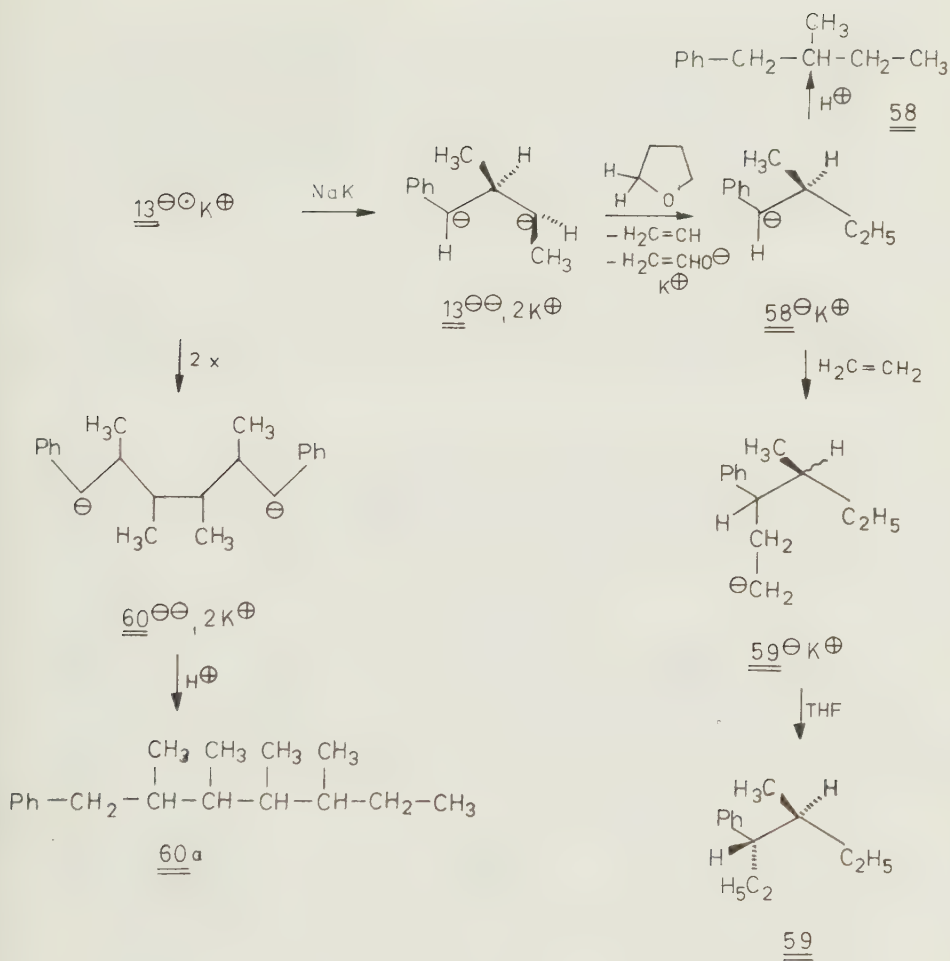
Die Zugabe von 13 zu Kalium-Natrium-Legierungen in Tetrahydrofuran führte innerhalb weniger Sekunden zu einer rotorangen Verfärbung der Reaktionslösung. Unabhängig von der Isomerenverteilung der Ausgangskohlenwasserstoffe (13ct, 13tt bzw. 13cc : 13tt = 2.47) resultierte nach 15 - 60 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 13tt, 13ct und 13cc im Verhältnis 55 : 44 : 1, das sich bei fortgesetztem Rühren nicht mehr veränderte.

Das Auftreten von 13ct bei der Isomerisierung von 13tt und 13cc schloß eine benzylianionische Zwischenstufe aus,⁹⁹⁾ da es einen Bindungsbruch zwischen C²C³ bzw. C¹C³ erfordert. Der prinzipiell mögliche Bruch der C¹C²-Bindung scheidet aus, da er zu keinem, durch den Phenylsubstituenten stabilisierten Trimethylenradikal-anion führen würde. Auch wurden Folgeprodukte, die auf diese Spaltung hätten schließen lassen, niemals nachgewiesen.



Schema 13a: Mechanismus der elektroneninduzierten Stereoisomerisierung von 13 mit Kalium-Natrium-Legierung in Tetrahydrofuran.

Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch die Beobachtung bestätigt, daß bei längeren Reaktionszeiten die Ausbeute an 13 zugunsten von drei neuen Produkten abnahm. So erhielt man nach 60 h bei Raumtemperatur und Mikrodestillation nach Protonierung mit Isopropanol in 69 % Gesamtausbeute ein Gemisch, das zu 16 % aus 2-Methyl-1-phenylbutan (58), zu 47 % aus 3-Methyl-4-phenylhexan (59) sowie zu 37 % aus den Dimeren 60 bestand.

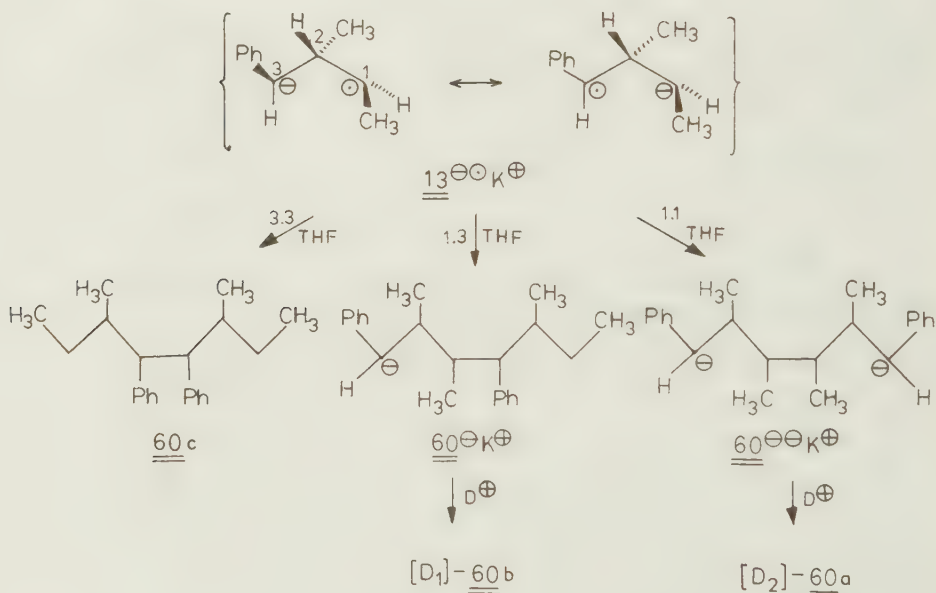


Schema 13b: Mechanismus der Entstehung der Nebenprodukte bei der Umsetzung von 13 mit Kalium-Natriumlegierung in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur

58 $\ominus \text{K}^{\oplus}$ und 59 entstanden aus dem Trimethylenradikalanion 13 $\ominus \ominus \text{K}^{\oplus}$ durch Abfangreaktion mit Kalium-Natrium-Legierung, wobei sich zunächst die Dikaliumverbindung 13 $\ominus \ominus, 2\text{K}^{\oplus}$ bildete, die jedoch

spontan von Tetrahydrofuran zum Benzylanion $\underline{58}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ protoniert wurde, wobei aus dem Lösungsmittel Acetaldehydenolat und Ethylen entstanden. Insbesondere bei längerer Reaktionszeit konnte nun $\underline{58}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ mit dem so gebildeten Ethylen zu $\underline{59}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ reagieren, das seinerseits wieder Tetrahydrofuran unter Bildung von $\underline{59}$ und weiterem Ethylen deprotonierte.^{66,101)}

Das Dianion $\underline{60}^{\ominus\ominus}, 2\text{K}^{\oplus}$, das mit Methan[D]ol den Kohlenwasserstoff $[\text{D}_2]-\underline{60a}$ ergab, stellt eines von drei Diastereomerenpaaren dar, die bei der Dimerisierung der Trimethylenradikalanionen $\underline{13}^{\ominus\ominus}\text{K}^{\oplus}$ entstehen können.



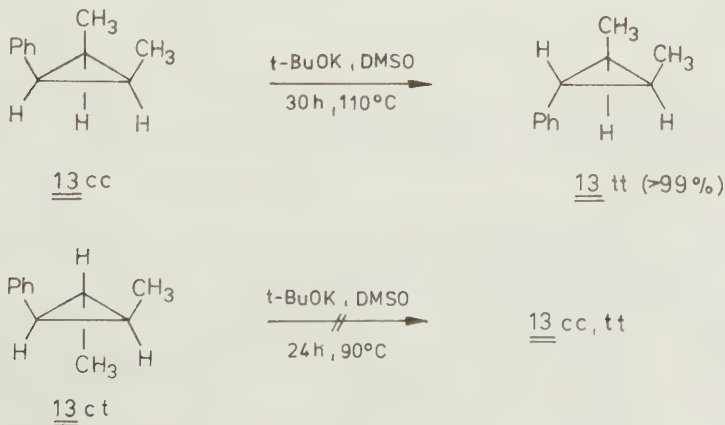
Schema 13c: Dimerisierungsprodukte bei der Umsetzung von $\underline{13}$ mit Kalium-Natrium-Legierung in Tetrahydrofuran

Da nur benzylanionische Positionen in Tetrahydrofuran gegen Protonierung stabil sind, führt die Deuterierung je nach Art der Kopplung zum Einbau von keinem, einem oder zwei Deuteriumatomen.

Die Analyse der MS-Spektren ergab das hauptsächliche Vorliegen von $[D_2]^{-60}$ und wies somit darauf hin, daß die negative Ladung bei $13^{60}K^{\oplus}$ in erster Linie auf der Benzylposition lokalisiert ist. Durch GC-MS-Kopplung* gelang es allerdings, drei verschiedene Dimere der Masse 294.240 (nach Protonierung) nachzuweisen, deren Zerfallsmuster neben der vorherrschenden 1,1-Dimerisierung auch auf 3,3- und 1,3-Produkte schließen ließen.

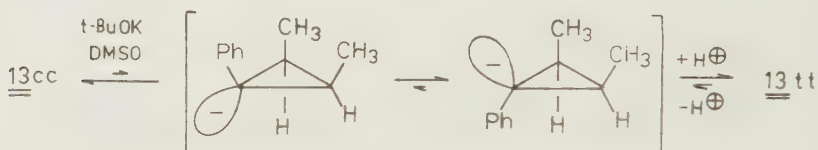
5.4.2.2 13 und Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid

Um den grundsätzlichen Unterschied zwischen basenkatalysierten und elektroneninduzierten Isomerisierungen noch deutlicher herauszustellen, wurde 13ct und ein Gemisch aus 13cc und 13tt (syn/anti = 2.47) 24 Stunden bei 90 °C mit frisch sublimiertem Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid erhitzt. Übliche Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse ergab keinerlei Veränderung bei 13ct, während bei dem syn/anti-Gemisch das Verhältnis von 13cc : 13tt nur mehr 0.52 betrug. Erneute Umsetzung bei 110 °C führte nach 30 Stunden und Mikrodestillation in 66 % Ausbeute zu > 99 % isomerenreinem 13tt.



* Prof. Dr. G. Spiteller, Universität Bayreuth, sei herzlich für die Aufnahme der Spektren gedankt.

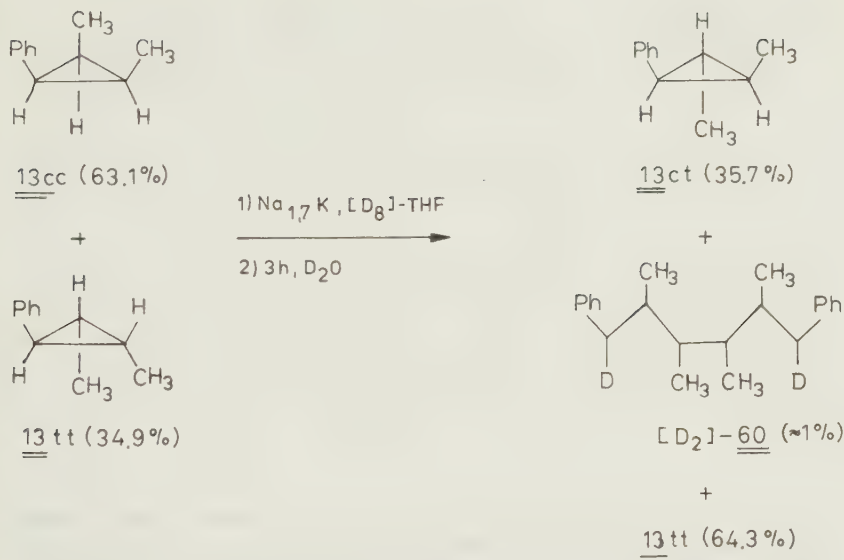
Die basenkatalysierte Isomerisierung von 13cc, die über eine benzylianionische Zwischenstufe verlaufen muß, ist damit wesentlich langsamer als die elektroneninduzierte Reaktion und zudem auf die Reaktion von 13cc zu 13tt beschränkt, da aus 13ct immer nur wieder das identische Produkt entstehen kann.



Diese Studie zeigt daher deutlich, daß bei der basenkatalysierten Reaktion C-H-Bindungen getrennt wurden, während die elektroneninduzierten Isomerisierungen über die Spaltung von C-C-Bindungen erfolgen.

5.4.2.3 13 und Kalium-Natrium-Legierung in perdeuteriertem Tetrahydrofuran

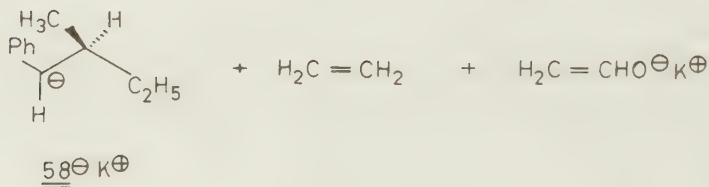
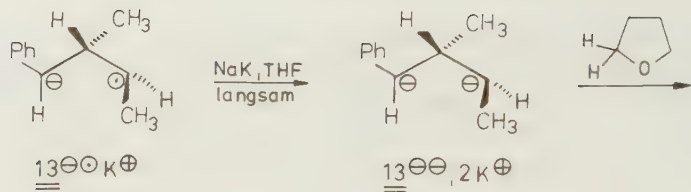
Ziel dieses Versuches war es, herauszufinden, ob Trimethylenradikalanionen in der Lage sind, mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran zu reagieren. Dazu wurde ein Gemisch aus 13cc und 13tt (syn/anti = 1.71) 3 Stunden mit einer Legierung der Zusammensetzung $\text{Na}_{1.7}\text{K}$ in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt und nach der Abtrennung der Reaktionslösung vom Metall mit D_2O deuteriert. Mikrodestillation führte nach üblicher Aufarbeitung in 78 % Ausbeute zu 13ct und 13tt im Verhältnis 36 : 64. Das Massenspektrum zeigte keinerlei Deuteriumeinbau; insbesondere ließ sich kein Ph-CHD-Bruchstück nachweisen. Im Gegensatz dazu wies das Massenspektrum des Destillationsrückstandes, dessen Gesamtausbeute etwa 1 % ausmachte, deutliche Signale von (durch D_2O !) dideuteriertem Kopplungsprodukt $[\text{D}_2]$ -60 auf.



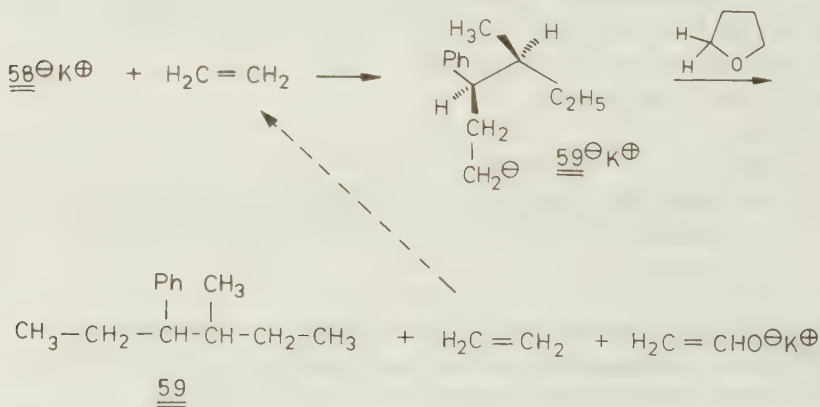
Der hohe Natriumgehalt der Legierung hatte offensichtlich eine so starke Verlangsamung der Isomerisierung bewirkt, daß das Gleichgewicht von 13ct und 13tt nach 3 Stunden noch nicht erreicht war.

5.4.2.4 Reaktionen der Benzylkaliumverbindung 58[⊖]K[⊕] mit Olefinen in Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran

Wie eingangs erwähnt, werden die Trimethylenradikalanionen 13[⊖]K[⊕] bei längeren Reaktionszeiten in zunehmendem Maße von der Kalium-Natrium-Legierung zu den Dianionen 13[⊖],2K[⊕] reduziert, die ihrerseits spontan Tetrahydrofuran unter Bildung von 58[⊖]K[⊕], Ethylen und Acetaldehydenolat deprotonieren.^{66b,101)}

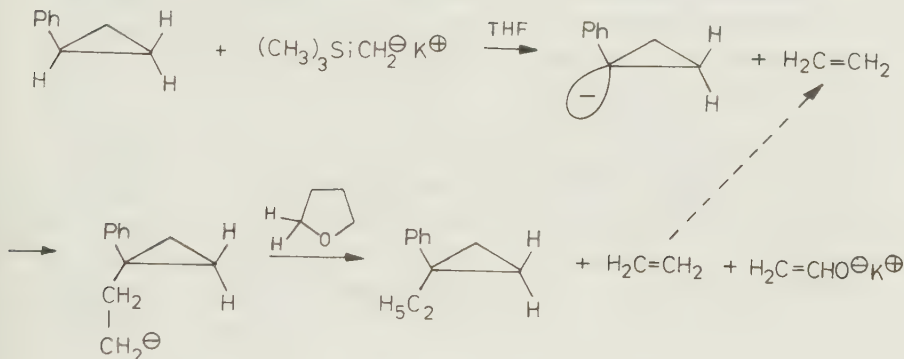


$\underline{\underline{58}}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$ ist nun, wie die mit der Reaktionszeit ansteigende Menge an $\underline{\underline{59}}$ zeigt, in der Lage, Ethylen in Benzylposition unter Bildung von $\underline{\underline{59}}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$ zu addieren, das seinerseits mit dem Lösungsmittel augenblicklich $\underline{\underline{59}}$ und neues Ethylen ergibt.



Der gesamte Prozeß stellt eine autokatalytische Ethylierung der Benzylkaliumverbindung $\underline{\underline{58}}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$ durch Tetrahydrofuran dar. Schlosser und Schneider beobachteten jüngst^{66b)} bei der Umsetzung von Phenylcyclopropan mit Trimethylsilylmethylkalium in

Tetrahydrofuran bei -48°C in 33 % Ausbeute 1-Ethyl-1-phenyl-cyclopropan.



Da Trimethylsilylmethylkalium selektiv in Benzylposition deprotoniert, nicht aber zu Elektronentransfer und damit reduktiver Ringspaltung über das Trimethylenradikalanion befähigt ist, entsteht hierbei das ethylierte Cyclopropan.

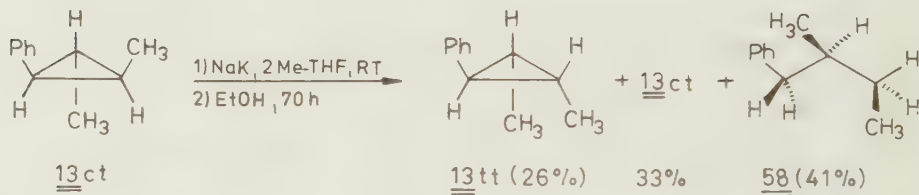
In einer Reihe älterer Arbeiten wurden benzyllische Kohlenstoffatome unter hohen Temperaturen und Ethylendrücken in Gegenwart von Kalium ethyliert¹⁰²⁾ und auch propyliert,^{103,104)} während die Butylierung¹⁰³⁾ mißlang.

Hart¹⁰⁴⁾ schlug erstmals einen benzylianionischen Verlauf dieser Reaktion vor. Schramm und Langlois¹⁰⁵⁾ propylierten Toluol, wobei sie eine Reaktivitätsabstufung der Alkalimetalle in der Reihe $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ feststellten. Auch sie formulierten die Reaktion über eine benzylianionische Zwischenstufe. Die erste Ethylierung ohne Autoklaven gelang Carnahan, Jr. und Closson,¹⁰⁶⁾ als sie Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur 1 h mit Ethylen reagieren ließen und anschließend 7 % 1-Ethyl-naphthalin sowie 45 % Dihydro-1-ethylnaphthalin fanden.

Um Tetrahydrofuran als "Ethylogenerator" auszuschließen, wurde 13 in einer Reihe weiterer Versuche mit Kalium-Natrium-Legierung in 2-Methyltetrahydrofuran (2MeTHF), das gegen Deprotonierung

wesentlich beständiger ist,¹⁰¹⁾ umgesetzt.

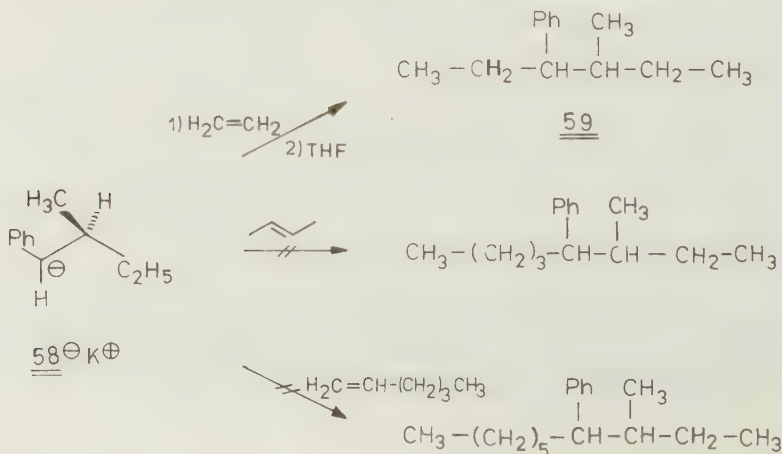
13ct ergab nach 70 Stunden bei Raumtemperatur und Mikrodestillation in 44 % Gesamtausbeute ein Gemisch, das zu 59 % aus dem Gleichgewichtsgemisch der Cyclopropane und zu 41 % aus dem Kohlenwasserstoff 58 bestand. Das Ethylierungsprodukt 59 konnte nicht nachgewiesen werden.



Wiederholung dieses Versuches in Gegenwart eines 10fachen Überschusses an 1-Hexen ergab nach 60 Stunden bei Raumtemperatur 90 % 58 neben 10 % 13 in 81 % Gesamtausbeute.

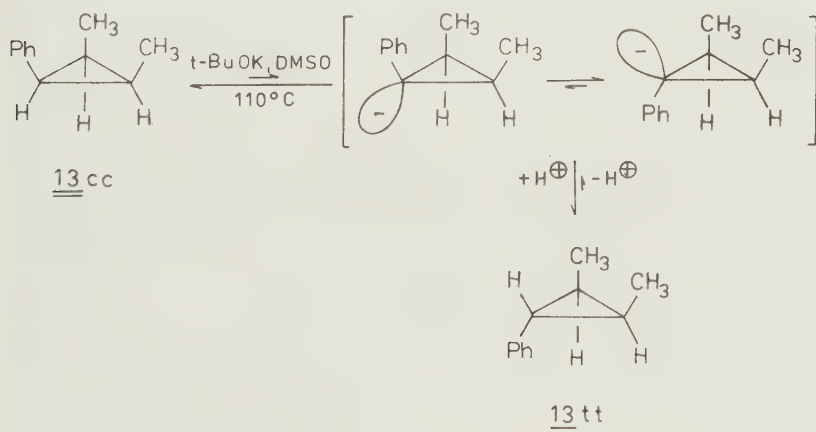
Eine weitere Umsetzung in 2-Methyltetrahydrofuran, das an trans-Buten gesättigt war, führte nach 40stündiger Reaktionszeit in 88 % Gesamtausbeute zu einem Gemisch aus 95 % 58 neben 5 % 13ct und 13tt, die - wie immer - als Gleichgewichtsgemisch vorlagen.

Das Benzylanion 58[⊖]K[⊕] kann demnach nur mit Ethylen, nicht jedoch mit trans-Buten oder 1-Hexen alkyliert werden.

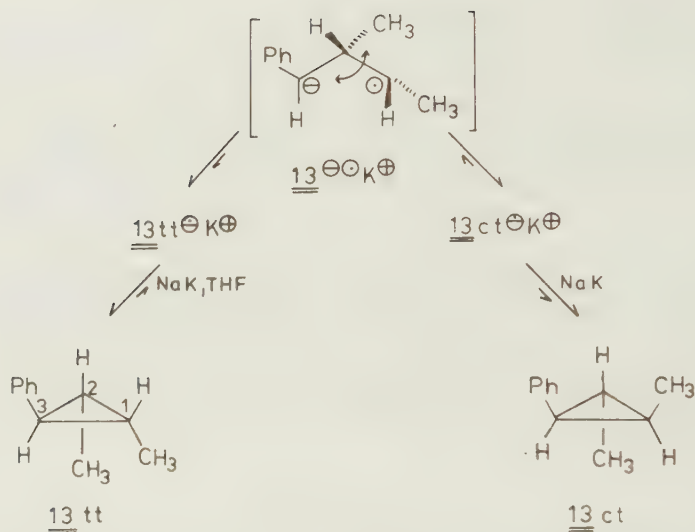


5.4.2.5 Zusammenfassung und Diskussion

1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan (13) kann katalytisch auf zweierlei Weise isomerisiert werden. Die erste Möglichkeit verläuft in Gegenwart starker Basen wie Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid⁹⁹⁾ oder, wie für Phenylcyclopropan gezeigt, mit Trimethylsilylmethylkalium in Tetrahydrofuran.^{66b)} Dabei tritt intermediär jeweils eine benzylianionische Zwischenstufe auf, die bei letzterem durch Ethylen aus der Lösungsmittelzer-
setzung von Tetrahydrofuran autokatalytisch ethyliert werden kann.^{66b)} Eine Ringöffnung ist bei diesem Reaktionsablauf nicht möglich, und die relative Konfiguration der Methylgruppen von 13 bleibt erhalten.



Bei der Umsetzung mit Alkalimetallen bzw. deren Naphthalinradikalanionen liegt keine Basenwirkung vor. Es handelt sich bei diesen Reagentien vielmehr um wirksame Elektronendonatoren, die in der Lage sind, ein Elektron auf das Phenylcyclopropylsystem von 13 unter Bildung des ringgeschlossenen Radikalanions $\text{13}^{\bullet\ominus}\text{K}^{\oplus}$ zu übertragen, das dann ausschließlich über das ringoffene Tri-methylenradikalanion $\text{13}^{\bullet\ominus}\text{K}^{\oplus}$ zu isomerisieren vermag.



Im Gegensatz zu 1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11) führt bei 13 sowohl C^2C^3 als auch C^1C^3 -Bindungsbruch zum identischen Trimethylenradikalanion $\underline{\underline{13^{\ominus\ominus}K^{\oplus}}}$, das demnach die einzig mögliche Zwischenstufe dieser Isomerisierung darstellt (die C^1C^2 -Bindung wird wiederum nicht gespalten, da kein durch die Phenylgruppe stabilisiertes Radikalanion resultieren würde).

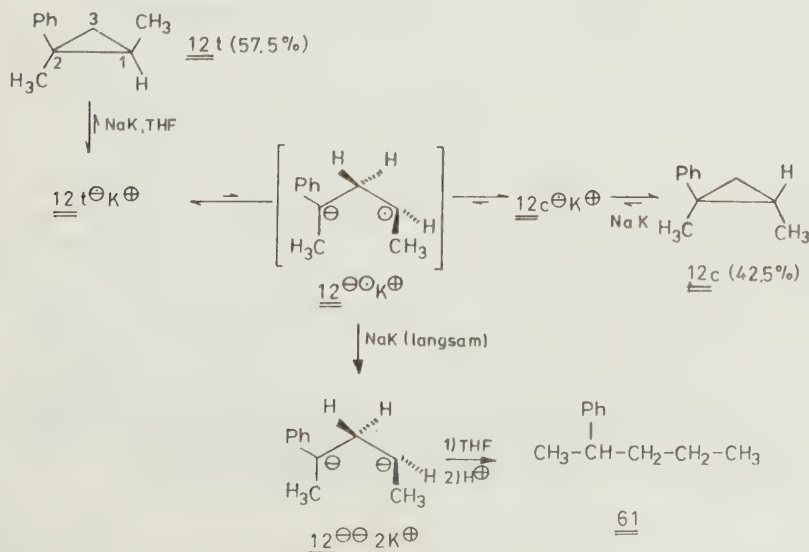
Im Gleichgewicht zwischen 13, $\underline{\underline{13^{\ominus}K^{\oplus}}}$ und $\underline{\underline{13^{\ominus\ominus}K^{\oplus}}}$ ist die Radikalanion-Konzentration so gering, daß Deuterierungsprodukte, die nach Umsetzung in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran und Aufarbeitung mit D_2O zu erwarten wären, massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnten. Der Nachweis der Trimethylenradikalanionen $\underline{\underline{13^{\ominus\ominus}K^{\oplus}}}$ gelang jedoch durch die im Vergleich zur Protonierung sehr viel schnellere Rotation um die CC-Bindungen dieser Spezies, die nach erneutem Ringschluß zum Gleichgewicht der Cyclopropane 13 führte.

Diese Interpretation wird durch zwei Folgeprodukte des Trimethylenradikalanions $\underline{\underline{13^{\ominus\ominus}K^{\oplus}}}$, das dimere Dianion $\underline{\underline{60^{\ominus\ominus}, 2K^{\oplus}}}$ sowie das dianionische Reduktionsprodukt $\underline{\underline{13^{\ominus\ominus}, 2K^{\oplus}}}$ bekräftigt. Letzteres geht durch Lösungsmitteldeprotonierung in das Benzylanion $\underline{\underline{58^{\ominus}K^{\oplus}}}$ über und wird durch dabei gebildetes Ethylen zu 59 ethyliert; in

2-Methyltetrahydrofuran ist es dagegen stabil und kann durch Protonierung zu 58 abgefangen werden. Die Olefinaddition an das Benzylianion 58[⊖]K[⊕] bleibt auf Ethylen beschränkt. trans-Buten und 1-Hexen reagieren selbst in hohem Überschuß nicht.

5.4.3 1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12) und Kalium-Natrium-Legierung

Diese Verbindung, die kein benzylisches Proton enthält, schließt eine basenkatalysierte Isomerisierung von vornherein aus. Die Methylsubstitution in Benzylposition erniedrigte allerdings die Reaktivität so stark, daß ausschließlich flüssige Kalium-Natrium-Legierung in der Lage war, 12 in einer langsamen Reaktion zu isomerisieren. Unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangscyclopropane resultierte nach ca. 3 Stunden ein Gleichgewichtsgemisch zwischen 12c und 12t von 43 : 57, das sich bei fortgesetztem Rühren nicht mehr veränderte. Quantitative Ansätze führten nach 12 - 16stündiger Reaktionszeit in 72 ± 12 % Ausbeute zu den Kohlenwasserstoffen. Nach 20 Stunden konnte 7 % 2-Phenylpentan (61), das Produkt der reduktiven C¹C²-Spaltung nachgewiesen werden.

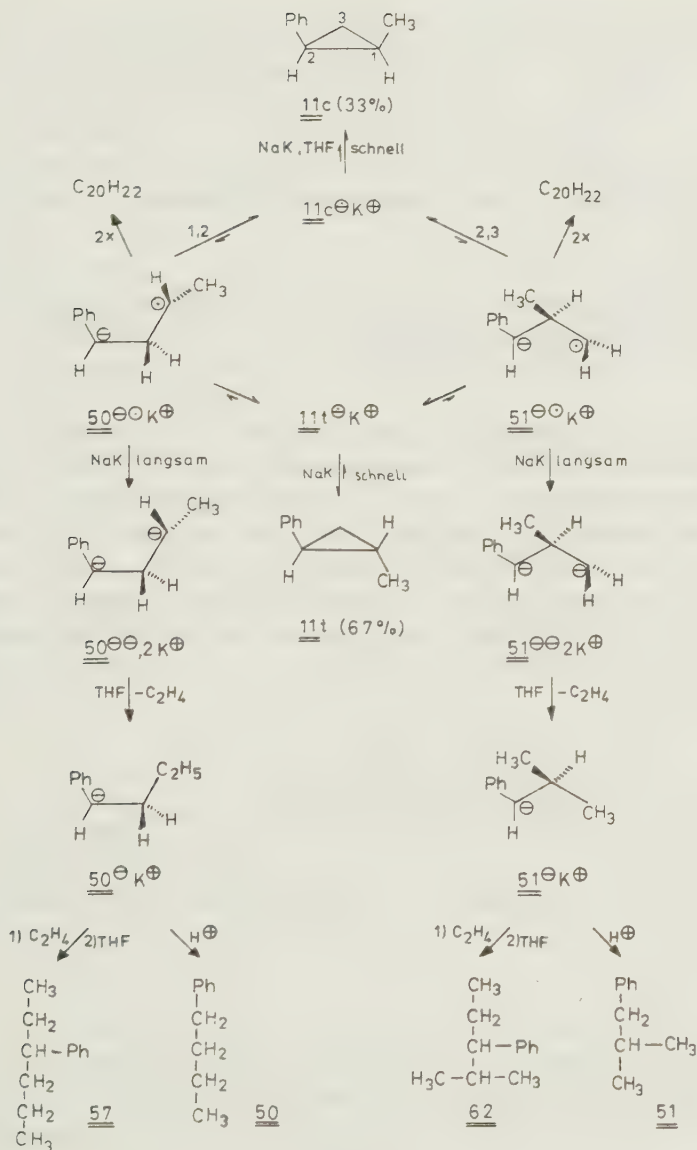


Die erheblich verminderte Reaktivität gegenüber den Cyclopropanen 11 und 13, die in Benzyldition Wasserstoff aufweisen, wird im wesentlichen auf das Trimethylenradikalanion 12[•] zurückgeführt, das eine ungünstige tertiäre Benzyldition enthält.

5.4.4 1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11) und Alkalimetalle in Tetrahydrofuran

Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde, isomerisiert das Cyclopropan 11c bei Raumtemperatur mit Kaliumnaphthalid im Verlauf von Tagen langsam, bei höheren Temperaturen jedoch wesentlich schneller zu einem Gleichgewicht zwischen 11c und 11t von ca. 15 : 85. Dabei traten bei Temperaturen oberhalb 25 °C sehr bald Ringöffnungsprodukte analog zu denen beim 1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (26) auf.

Als bessere Elektronendonatoren sollten die Alkalimetalle sowie flüssige NaK-Legierungen die gleichen Reaktionen wesentlich schneller zeigen. Mit Natrium in Tetrahydrofuran wurde wie zuvor mit Lithium- und Natriumnaphthalid keine Isomerisierung beobachtet, mit Lithiummetall dagegen trat langsame, mit Kalium eine wesentlich schnellere Reaktion ein. Die reinen Metalle führten jedoch sehr bald zu irreversiblen Ringöffnungen. Erst der Einsatz von flüssiger NaK-Legierung erhöhte die Isomerisierungsrate bei gleichzeitiger Verlangsamung der irreversiblen Ringöffnungen so stark, daß merkliche Mengen an diesen Folgeprodukten erst lange nach Einstellung des Gleichgewichtsmisches der Cyclopropane auftraten (s. 5.4). So stellte sich, sowohl von 11c als auch von 11t ausgehend nach 30 - 60 min bei Raumtemperatur ein Gemisch zwischen 11c und 11t von 33 : 67 ein, das sich im Verlauf von 24 h nicht veränderte. Quantitative Aufarbeitung nach 12 h ergab die Cyclopropane 11 in 68 $\pm$ 15 % Ausbeute. Bei längeren Reaktionszeiten konnten steigende Mengen an 50, 51 sowie den Ethylierungsprodukten 57 und 62 nachgewiesen werden. Das Massenspektrum des Destillationsrückstandes zeigte auch die Anwesenheit nicht näher identifizierter Dimerer an, so daß folgender Reaktionsablauf formuliert werden kann.

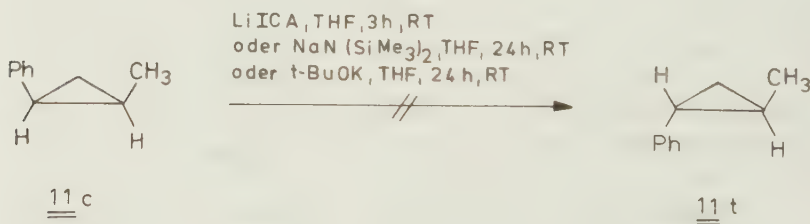


Schema 14: Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von 11 mit Kalium-Natrium-Legierung in Tetrahydrofuran

Bemerkenswert ist der Temperatureinfluß auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit. So stellt sich das Gleichgewichtsgemisch von 11 bei 29 °C nach ca. 30 min, bei 22 °C erst nach etwa 60 min ein. Bei 10 °C beträgt die Reaktionszeit viele Stunden und bei 5 °C, wenn die Kalium-Natrium-Legierung erstarrt ist, wird im Verlauf von 24 h überhaupt keine Reaktion mehr beobachtet.

5.4.4.1 cis-1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11c) und starke Basen in Tetrahydrofuran

Längerer Kontakt von 11c mit starken Basen unter Bedingungen der elektroneninduzierten Isomerisierung sollte klären, ob und in welchem Umfang basenkatalysierte Isomerisierungen über das Benzylcyclopropylanion ablaufen können. Versuche mit Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid (LiICA), Natriumbis(trimethylsilyl)amid ($\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) und Kaliumtertiärbutyilat ($t\text{-BuOK}$), jeweils in Tetrahydrofuran, führten während 24 Stunden bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion.



Ausschließlich n-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) ergab nach 28 Stunden (!) Reaktionszeit 10.7 % 11t. Eine cyclopropylbenzylanionische Zwischenstufe ist bei der Reaktion von 11c mit Kalium-Natrium-Legierung damit ausgeschlossen.

5.5 Reaktivitätsabstufung der Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran

Natriumnaphthalid, Lithiumnaphthalid und metallisches Natrium sind nicht in der Lage, die Phenylcyclopropane 11 und 13 zu isomerisieren. Kaliumnaphthalid zeigt bei Raumtemperatur eine sehr langsame Reaktion, während die Isomerisierung mit Lithiummetall zwar wesentlich schneller verläuft, dafür jedoch bereits vor der Gleichgewichtseinstellung der Cyclopropane zu reduktiven Ringöffnungen Anlaß gibt. Dies gilt für Kalium in verstärktem Maße (s. 5.4).

Flüssige Kalium-Natrium-Legierung der Zusammensetzung $\text{NaK}_{0.9}$ bewirkt gegenüber Lithium oder Kalium allein eine wesentliche Erhöhung der Isomerisierungsrate bei gleichzeitiger Unterdrückung der Folgereaktionen, so daß Reduktionsprodukte in der Regel erst Stunden nach der Gleichgewichtseinstellung zu verzeichnen waren. Weiterhin scheint Tetrahydrofuran von dieser Legierung nicht so rasch zersetzt zu werden wie von Lithium oder Kalium selbst. Insgesamt ergibt sich in Tetrahydrofuran folgende Abstufung der Katalysewirkung:



Das geringe Reduktionspotential von Natrium in THF steht ebenso wie die hohe Reaktivität von Kaliumnaphthalid in Einklang mit Ergebnissen von K. Buckl¹⁰⁷⁾ bei der Reduktion von Allylanionen und Olefinen mit diesen Elektronendonatoren.

5.6 Optisch aktives 1-Methyl-2,2-diphenyl- sowie 1-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (3 bzw. 28) und Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran

Die Unterschiede in den Solvenselektronenaffinitäten⁸⁾ zwischen dem Diphenylcyclopropan 3 und der Spiro-fluorenylverbindung 28 sind enorm. So tritt bei der Umsetzung von 3 mit Naphthaliden in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur im Verlauf von 17 Stunden keinerlei Reaktion ein (Tabelle 18), während 28 mit dem schwachen Elektronenüberträger Natriumnaphthalid selbst bei - 80 °C unter augenblicklicher Ringöffnung reagiert (s. 2.4.2.1).

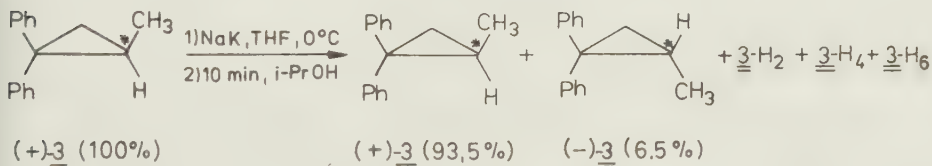
Tabelle 18: Umsetzung von (+)3 mit Naphthaliden

MN	t	% <u>3</u> ^{a)}
LiN	10 min	80
LiN	17 h	76
NaN	10 min	83
NaN	17 h	79
KN	10 min	76
KN	17 h	76

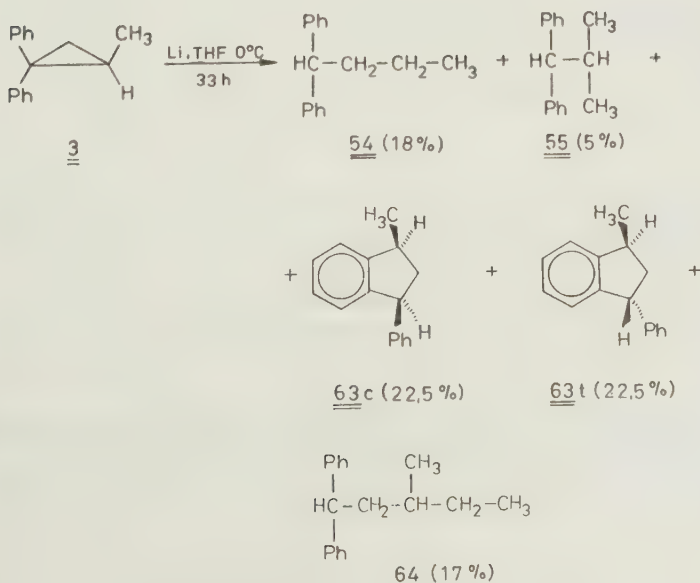
a) Ausbeute nach Mikrodestillation

Die ungewöhnliche Stabilität der Diphenylverbindung 3, die diejenige des (α)-Naphthylcyclopropan 26 bei weitem übertrifft, legte den Einsatz von Kalium-Natrium-Legierung als Elektronendonator nahe. Dazu wurde (+)-3 mit $[\alpha]_{546}^{23} = 129.3^\circ$ (c = 3.110, Aceton) bei 0 °C mit einem 100fachen Überschuß an Metall 10 min umgesetzt. Dabei trat eine gegen Ende der Reaktion schnell sich vertiefende Rotfärbung auf. Abnahme der Reaktionslösung mit einer Hamiltonspritze und Protonierung mit i-Propanol lieferte nach üblicher Aufarbeitung im Hochvakuum bei 80 °C Ölbadtemperatur in 70 % Ausbeute eine farblose Fraktion, die laut gas-chromatographischer Analyse (PG4000, T_S = 145 °C) aus vier Komponenten bestand und 61.2 % 3 enthielt. Die übrigen Substanzen

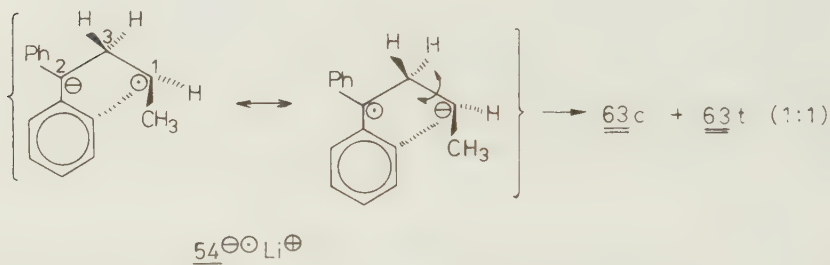
waren weder mit 1,1-Diphenylbutan (54) noch mit 1,1-Diphenyl-2-methylpropan (55), den erwarteten Produkten der reduktiven Ringspaltung identisch, wie Vergleichseinspritzungen mit authentischem Material zeigten.^{64,95f,108} Präparative Schichtchromatographie (PSC) des Destillats ergab reines 3, das mit $[\alpha]_{546}^{23} = 112.3^\circ$ ($c = 0.922$, Aceton) eine Retention von 86.9 % aufwies, sowie drei weitere Banden, deren Massenspektren jeweils um zwei Masseneinheiten höhere Molekülpeaks aufwiesen als 3, so daß diese Substanzen im Diphenylsystem reduzierte Folgeprodukte von 3 sein mußten. Diese Folgeprodukte waren nicht stabil, sondern zersetzten sich langsam, wie ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte.



Walborsky und Mitarbeiter^{32b)} fanden bei der Umsetzung von 3 mit Lithiumdispersion bei 0°C nach 33 h folgende Produktverteilung:



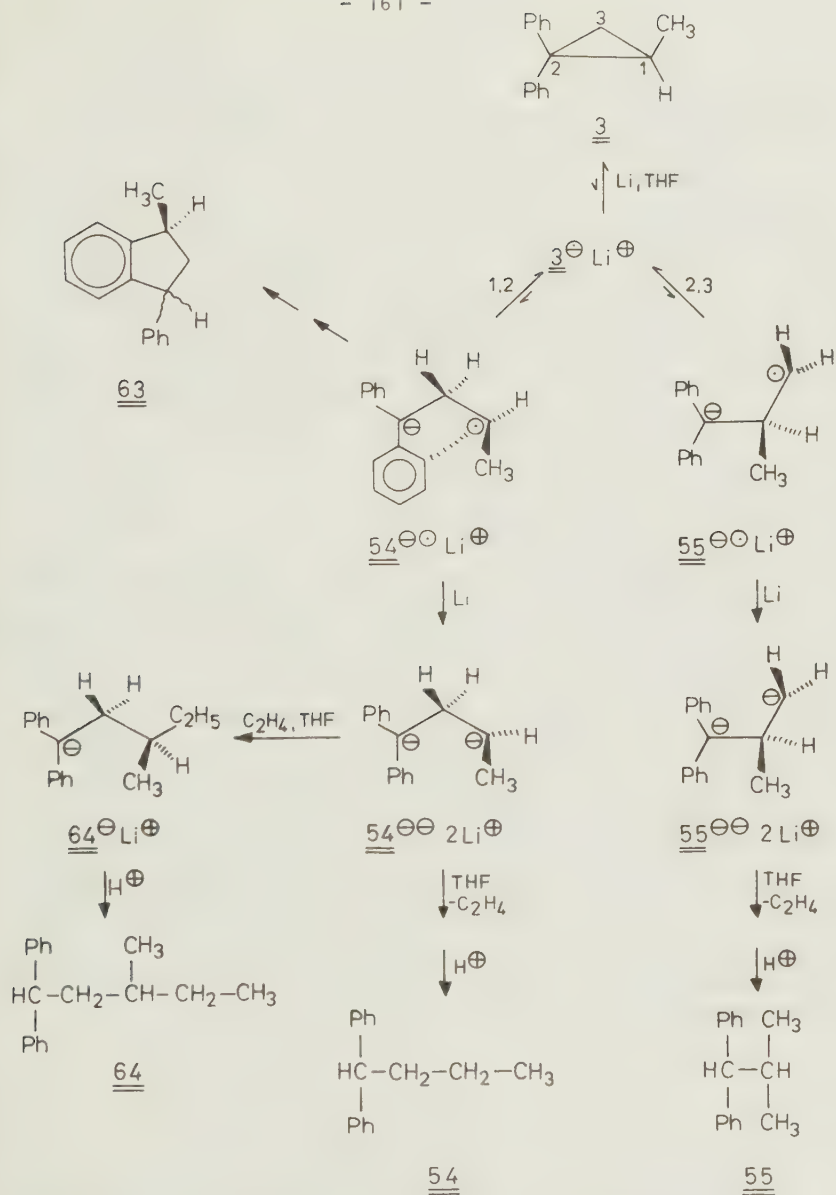
Die 1-Methyl-3-phenylindane 63 waren offensichtlich durch intramolekulare Abfangreaktion des Trimethylenradikalanions 54^{••}Li⁺ entstanden, für das zwei Grenzformeln angegeben werden können:



Ob die ortho-Position des Phenylringes von einem radikalischen oder anionischen Zentrum an C-1 angegriffen wurde, konnte nicht entschieden werden. Ein ungewöhnliches Produkt stellt 1,1-Diphenyl-3-methylpentan (64) dar, das überraschenderweise durch Addition von Ethylen an C-1 und nicht an C-2 entstand. Die Ursache dafür könnte darin liegen, daß das Diphenylmethylanion im Gegensatz zum Benzylanion nicht mehr reaktiv genug ist, Ethylen zu addieren. In diesem Fall wäre es das Dianion 54^{••}2Li⁺, das reagiert hätte. Wie die geringe Menge an 55 zeigt, wird neben der bevorzugten C-1,C-2-Bindungsspaltung auch zwischen C-2,C-3 geöffnet, so daß ein Reaktionsverlauf nach Schema 15 vorgeschlagen werden kann.

Die Reaktionsfolge ist bis zu den Trimethylenradikalanionen 54^{••}M⁺ und 55^{••}M⁺ reversibel, obwohl die Rückreaktion zum Cyclopropan offensichtlich stark durch die Stabilität des diphenylmethylanionischen Zentrums an C-2 verlangsamt wird. Dies könnte auch der Grund für die nur geringe partielle Racemisierung von (+)-3 bei der Umsetzung mit Kalium-Natrium-Legierung sein.

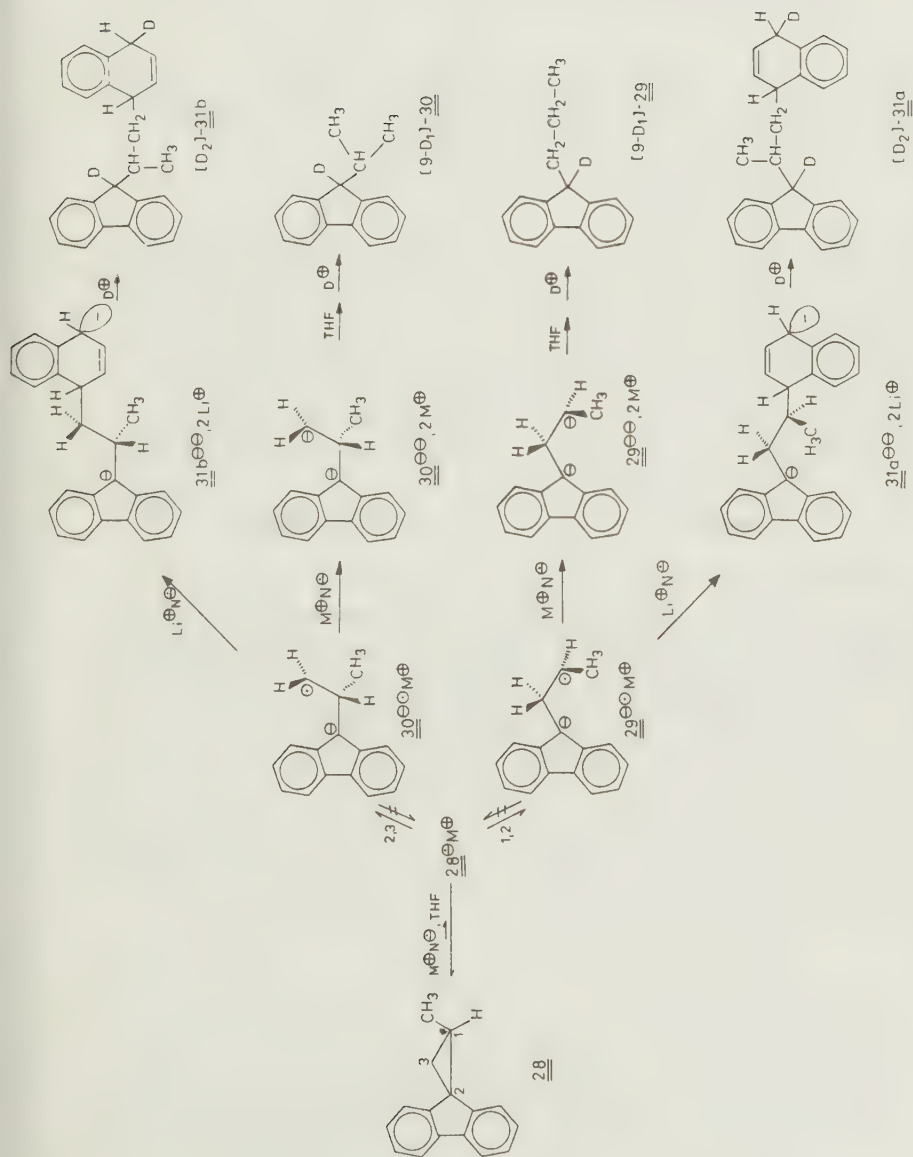
Für diese Annahme sprechen auch die Beobachtungen bei der Umsetzung des Spirofluorenylcyclopropans 28 mit Elektronendonatoren. Neben einer von vornherein höheren Elektronenaffinität des



Schema 15: Mechanismus der Umsetzung von **3** mit Lithiumdispersion in Tetrahydrofuran.

Elektrophors verbunden mit einer zwangsweise bisektischen Anordnung beider Ringsysteme, die eine optimale Überlappung der π -Orbitale des Fluorens mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropan gewährleistet, entsteht bei der Ringöffnung auch noch ein Trimethylenradikalanion, das zugleich ein 9-Fluorenylanion darstellt, dessen enorme Stabilität die Rückreaktion zum Cyclopropan offensichtlich nicht mehr zuläßt. Die Umsetzung von 28 mit Elektronendonatoren verläuft daher in allen Schritten irreversibel und entspricht damit den Bedingungen bei der Reduktion mit Alkalimetallen in Ammoniak. Dies wird durch Ergebnisse von Walborsky und Mitarbeitern⁶⁴⁾ bestätigt, die bei der Umsetzung von racemischem 28 mit Alkalimetallen in Ammoniak in etwa dasselbe fanden wie wir bei der Umsetzung mit Naphthaliden in Tetrahydrofuran: 9-n-Propylfluoren (29) und 9-i-Propylfluoren (30) im Verhältnis 5 : 1.

Während Walborsky, der die Reduktion in Ammoniak ebenfalls über die Trimethylenradikalanionen $\underline{29}^{\ominus\ominus}\text{M}^{\oplus}$ und $\underline{30}^{\ominus\ominus}\text{M}^{\oplus}$ formulierte, diese Zwischenstufen nicht nachweisen konnte, gelang uns dies bei der Umsetzung von 28 mit Lithiumnaphthalid in Tetrahydrofuran. Dabei wurden nach der Deuterierung neben $[9\text{-D}_1]\text{-}\underline{29}$ und $[9\text{-D}_1]\text{-}\underline{30}$ im Verhältnis 7 : 1 auch bis zu 45 % $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31a}$ und $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31b}$ (87 : 13) als Kopplungsprodukte der Trimethylenradikalanionen $\underline{29}^{\ominus\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ und $\underline{30}^{\ominus\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ mit Naphthalinradikalanionen gefunden. $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31a}$ konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff rein erhalten werden und bestand laut 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum aus einem Diastereomerenmisch im Verhältnis 1 : 1. Damit war wiederum der direkte Nachweis von Trimethylenradikalanionen als Zwischenstufen bei der Umsetzung von Arylcyclopropanen mit Elektronendonatoren gelungen.



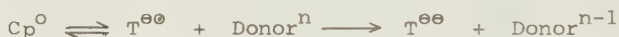
Schema 16: Reaktionsverlauf bei der reduktiven Ringöffnung von 28 mit Naphthaliden in Tetrahydrofuran

5.7 Die Konkurrenz zwischen Isomerisierung und irreversibler reductiver Ringöffnung

Der Vergleich des Verhaltens sämtlicher untersuchter Cyclopropankohlenwasserstoffe gegenüber Elektronendonatoren und die Betrachtung des vorgelagerten Gleichgewichts



zeigt folgende Tendenz auf: Je endothermer der Verlauf der ET-Reaktion auf das jeweilige Cyclopropan ist, d. h. je weniger Radikalanion $\text{Cp}^{\bullet}$ im Gleichgewicht vorhanden ist, desto langsamer verläuft die Isomerisierung. Gleichzeitig registriert man weniger Folgeprodukte durch eine zweite ET-Reaktion. Umgekehrt gilt, daß mehr Radikalanion $\text{Cp}^{\bullet}$ im Gleichgewicht auch mehr Trimethylenradikalanion $\text{T}^{\bullet\bullet}$ und damit mehr irreversible Reduktion zu den Dianionen $\text{T}^{\bullet\bullet}$ bedeutet.



Durch Variation von Elektronendonator, Temperatur und Lösungsmittel kann die Gleichgewichtslage innerhalb weiter Grenzen verändert werden, so daß es in der Praxis fast überall möglich ist, die Dianionbildung und damit die irreversible Folgereaktion zu unterdrücken. Die energetischen Verhältnisse lassen sich am besten schematisch verdeutlichen.

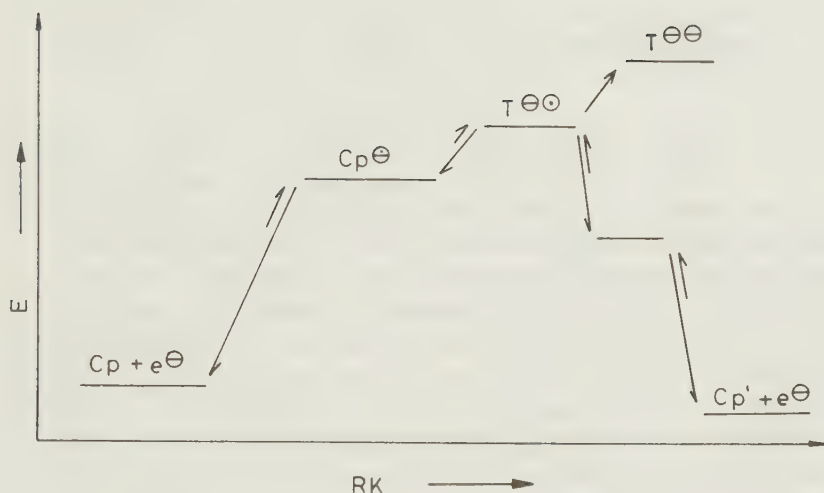


Abb. 3: Energieschema der Zwischenstufen bei der Umsetzung von Arylcyclopropanen mit Elektronendonatoren

Die irreversible Dianionbildung (T^{--}) weist die höchste Aktivierungsenergie auf. Um ungestört die Isomerisierung von Cp zu Cp' beobachten zu können, müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß möglichst kein T^{--} gebildet wird. Dies ist nicht immer leicht, da der Energieunterschied zwischen Trimethylenradikalanion und Dianion offensichtlich nicht sehr groß ist. Bei den festen Alkalimetallen kommt als weiterer Nachteil hinzu, daß die Fixierung an der Metall-Oberfläche Zweielektronen-Übertragungen und damit die Dianionbildung zusätzlich begünstigt.^{26,29)} Dies kann, wie Kapitel 5.4 zeigt, durch den Einsatz flüssiger Kalium-Natrium-Legierungen weitgehend unterdrückt werden.

Abbildung 3 gilt auch für Reduktionen mit Alkalimetallen in Ammoniak, doch ist dabei das Redoxpotential der "Elektronen" so hoch, daß sofort und irreversibel die Dianionen gebildet werden. Radikalanionen sind jedenfalls ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar.^{95f)}

5.8. Photochemische Racemisierung von (+)-1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28)

Nachdem es nicht gelungen war, die Racemisierung von (+)-28 durch Verwendung schwacher Elektronendonatoren und Verminderung der Temperatur nachzuweisen und das UV-Spektrum Absorption bei 300 nm zeigte, sollte der Versuch einer photochemischen Racemisierung unternommen werden. Dazu wurde (+)-28 mit $[\alpha]_{365}^{30} = 56.9^\circ$ ($c = 1.193$, Cyclohexan) in der Polarimeterküvette bei 30°C mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 300 nm bestrahlt und jede Stunde der Drehwert (α_t) bestimmt. Nach 13 h ergab sich $[\alpha]_{365}^{30} = 28.1^\circ$. Der Versuch wurde abgebrochen und der Inhalt der Küvette auf Zersetzungsprodukte hin untersucht. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und präparative Schichtchromatographie ergaben das ausschließliche Vorliegen von 28. Für die Kinetik der Racemisierung gilt:

$$\lg \frac{\alpha_o}{\alpha_t} = \frac{k_{\text{rac}} \cdot t}{2.303} \quad \text{mit } k_{\text{rac}} = 2 k_{\text{inv}}$$

Tab. 19:

t [min]	α_t°	$\lg \frac{\alpha_o}{\alpha_t}$
0	56.9	0.000
60	54.3	0.017
120	52.1	0.035
180	49.4	0.058
240	47.5	0.075
300	45.3	0.096
420	41.7	0.132
540	37.0	0.184
630	33.5	0.227
780	28.1	0.303

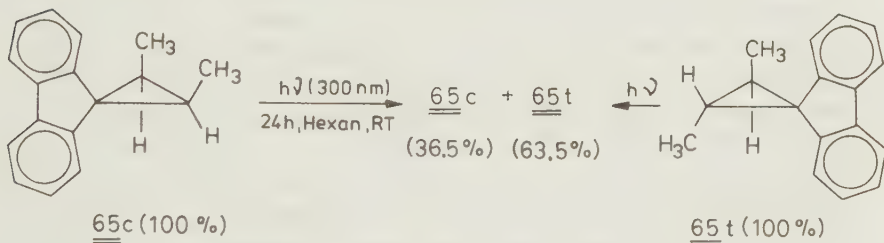
Lineare Regression von $\lg \frac{\alpha_o}{\alpha_t}$ gegen t ergab eine Gerade der

Steigung $3.789 \cdot 10^{-4}$ ($r = 0.995$). Daraus folgte nach obiger Formel

$$\underline{k_{\text{rac}}^{30} = 8.73 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]}$$

$$\underline{k_{\text{inv}}^{30} = 4.36 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]}$$

Damit entsprach die Racemisierung von 28 weitgehend der photochemischen Isomerisierung von 1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan 65 durch Doering und Jones.¹⁰⁹⁾



5.9 Vergleich der Umsetzung von Arylcyclopropanen mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran und mit Alkalimetallen in Ammoniak

Wie die vorangegangenen Kapitel zeigten, folgen beide Reaktionsabläufe prinzipiell dem gleichen Schema. Die beobachteten Unterschiede sind zum einen auf das hohe Redoxpotential der solvatisierten Elektronen in Ammoniak zurückzuführen, das offensichtlich erheblich über dem Bedarf der Arylcyclopropane liegt. Zum anderen ist Ammoniak im Vergleich zu Tetrahydrofuran ein protisches Lösungsmittel. In der Tat scheint die Acidität des Solvens die entscheidende Rolle zu spielen. In Tetrahydrofuran liegen mehrere Gleichgewichtsreaktionen vor, während es in Ammoniak durch schnelle Weiterreduktion und/oder Protonierung von Zwischenstufen zwar ein Hin, aber kein Zurück mehr gibt. Die

Irreversibilität der Einzelschritte in Verbindung mit der Fähigkeit, den höchsten Energieberg zum Dianion mit Leichtigkeit zu überspringen, macht das System Metall/Ammoniak für Untersuchungen der Zwischenstufe(n) unbrauchbar. Ganz anders sieht es bei den Reduktionen in Tetrahydrofuran aus, bei denen das Redoxpotential sich in weiten Grenzen variieren läßt und aus den "gerade noch"-Reaktionen ein Maximum an Information über den Mechanismus erhalten werden kann. Die Tatsache, daß es für das Trimethylenradikalanion in einigen Fällen (!) energetisch günstiger ist, den Ring wieder zum Cyclopropylradikalanion zu schließen, als zum Dianion reduziert zu werden, läßt sich nur in Tetrahydrofuran herausfinden. Eine Information bezüglich der am leichtesten zu öffnenden CC-Bindung gibt allerdings nur die Ammoniak-Reduktion, die aufgrund ihrer Irreversibilität eine Geometrieabhängigkeit der Ringöffnung erkennen läßt, die man (mit Vorbehalt) auf Tetrahydrofuran übertragen kann. Grundlegende Bedeutung für die Diskussion mechanistischer Vorschläge kommt noch der Beurteilung der Stabilität anionischer Zentren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu. Für Ammoniak als Lösungsmittel können dazu pK_A -Werte sowie bekannte Gegenioneneinflüsse herangezogen werden. So gilt z. B. für das Diphenylmethylanion, daß es mit Lithium als Gegenion nicht einmal in Lösung stabil ist,¹¹⁰⁾ mit Natrium als Gegenion dagegen erst beim Abdampfen von Ammoniak protoniert wird und als Kaliumverbindung vollständig vom Lösungsmittel befreit werden kann.¹¹¹⁾

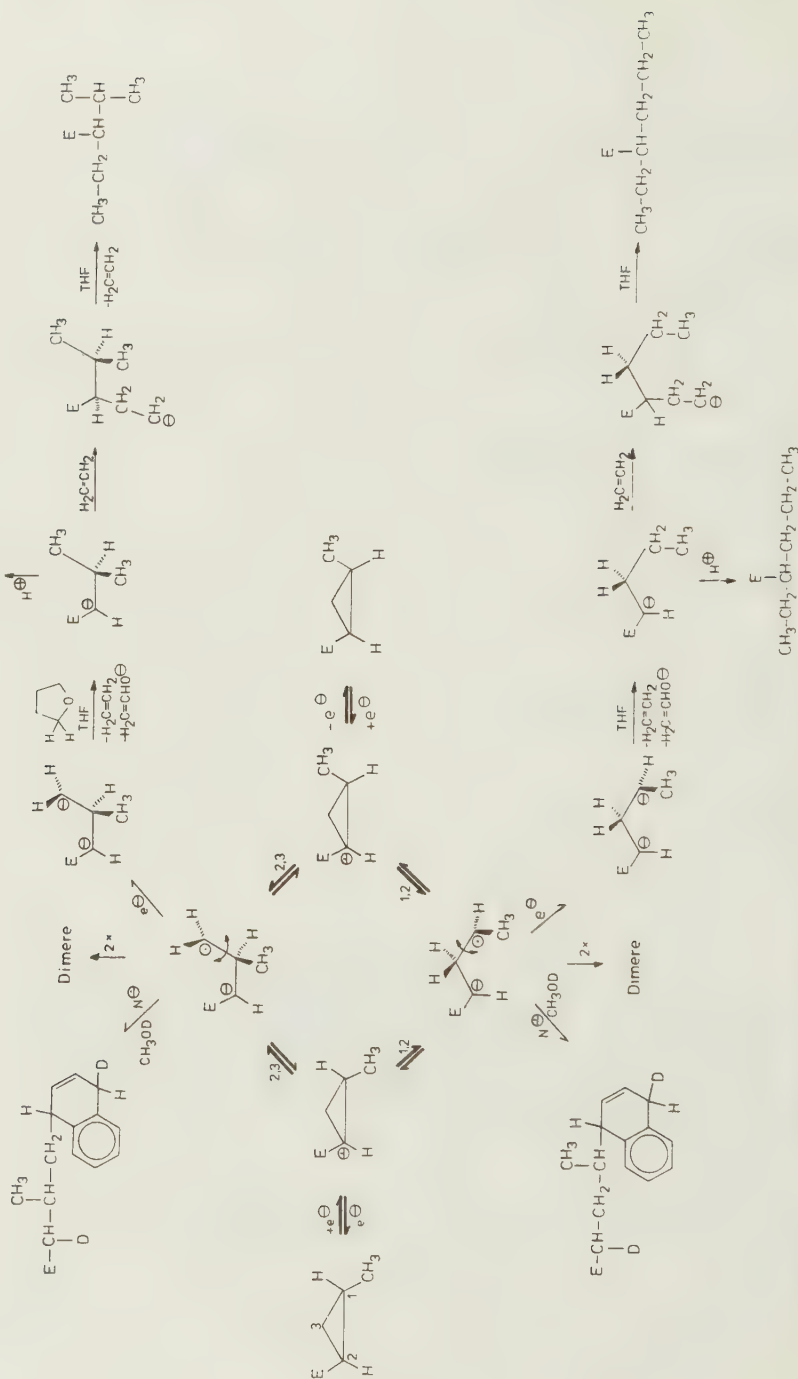
Zur Abschätzung von Anionstabilitäten in Tetrahydrofuran sind die pK_A -Werte nutzlos. Es werden dafür besser die durch Ummetalierungsreaktionen in Ether erhaltenen Werte der McEwen-Skala herangezogen,¹¹²⁾ die zwar Toluol nicht enthalten, dessen Wert aber von Streitwieser auf 37 abgeschätzt werden konnte.¹¹³⁾ Die Erfahrung zeigt für Tetrahydrofuran, daß bei Raumtemperatur nur Benzylpositionen und - mit Lithium als Gegenion - begrenzt primäre > sekundäre Anionen stabil sind. Mit den Ergebnissen aus 3.1 können die Anionstabilitäten in etwa folgendermaßen tabelliert werden.

Tab. 20: Anionstabilitäten in Abhängigkeit von Struktur und Solvens

Anionische Spezies	THF ^{a)}			NH ₃ ^{b)}		
	Li	Na	K	Li	Na	K
prim. Alkyl [⊖]	$\tau_{\frac{1}{2}} \sim 2h^{69)}$	-	-	-	-	-
sek. Alkyl [⊖]	$\tau_{\frac{1}{2}} < 1min^{70)}$	-	-	-	-	-
tert. Alkyl [⊖]	$\tau_{\frac{1}{2}} < 1min^{70)}$	-	-	-	-	-
Benzyl [⊖]	+++	++	+	- ₁₁₄₎	-	-
Diphenylmethyl [⊖]	+++	+++	+++	-	+	++
9-Fluorenyl [⊖]	++++	++++	++++	++++	++++	++++
sek. Cyclopropyl [⊖]	$\tau_{\frac{1}{2}} \sim 3h^{45)}$	-	-	-	-	-
tert. Cyclopropyl [⊖]	$\tau_{\frac{1}{2}} < 1min$	-	-	-	-	-

a) Raumtemperatur; b) - 33 °C

Sämtliche bisher diskutierten Zwischenstufen lassen sich aus den angegebenen Strukturelementen zusammensetzen und ihre Stabilität abschätzen. Dies stellt eine zusätzliche Hilfe zu den allgemeinen Schemata der Reaktion elektrophorsubstituierter Cyclopropane mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran (Schema 17) und Ammoniak (Schema 18) dar.



Schema 17: Allgemeiner Mechanismus der Umsetzung von Arylcyclopropanen mit Elektronendonatoren in Tetrahydrofuran (E=Elektrophor).

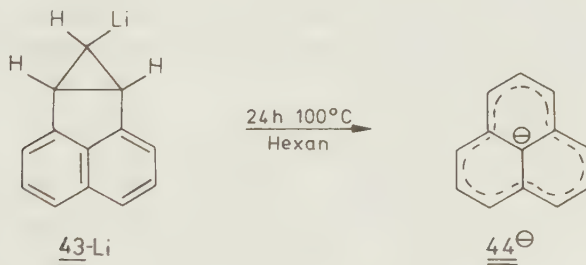
Nur die mit dicken Reaktionspfeilen versehenen Wege sind reversibel und führen zu Isomerisierung bzw. Racemisierung. Von den irreversiblen Folgereaktionen hat die Reduktion zu den Dianionen eine höhere Aktivierungsenergie und kann deshalb durch die Temperatur und das Redoxpotential der eingesetzten Elektronendonatoren beeinflusst werden. Die Radikalkombinationen verlaufen dagegen üblicherweise ohne Aktivierungsenergie und Kopplungsprodukte der Trimethylenradikalanionen mit Naphthalinradikalanionen sind bei Umsetzungen mit Naphthaliden unvermeidbar. Dasselbe gilt für die Dimerisierung der Trimethylenradikalanionen bei der Umsetzung von Arylcyclopropanen mit Lithium, Kalium oder NaK-Legierung in Tetrahydrofuran.

Welche Reaktionswege nun beschritten werden, hängt von Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionszeit und dem Verhältnis vom Redoxpotential des Donors zur Solvenselektronenaffinität des Cyclopropans ab. Über die gleichen Zwischenstufen verläuft die Reduktion mit Alkalimetallen in Ammoniak. Der Unterschied besteht in der Irreversibilität aller Teilschritte, die eine Stereoisomerisierung unmöglich macht.

6. Ringöffnungen von Cyclopropyllithiumverbindungen

Cyclopropyllithiumverbindungen sind, wie die vorhergehenden Kapitel zeigten, konfigurationsstabil und öffnen den Ring in Abwesenheit von Elektronentransfer-Reagentien im allgemeinen nur dann, wenn an C-1 Akzeptorsubstituenten (z. B. $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{Ph}$) vorliegen.^{35,36,115)}

Wittig und Mitarbeiter⁸⁵⁾ berichten zwar über die Ringöffnung von 7-Lithiocycloprop(a)acenaphthylen (43-Li) zum Phenalenylanion 44[⊖] nach 24stündigem Erhitzen auf 100 °C in Hexan, doch verläuft diese Ringöffnung möglicherweise über Radikale.

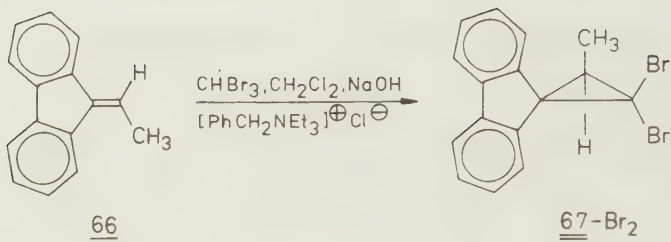


Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der ungewöhnlichen Ringöffnung einer Cyclopropyllithiumverbindung, die an C-1 keinen Akzeptorsubstituenten aufweist.

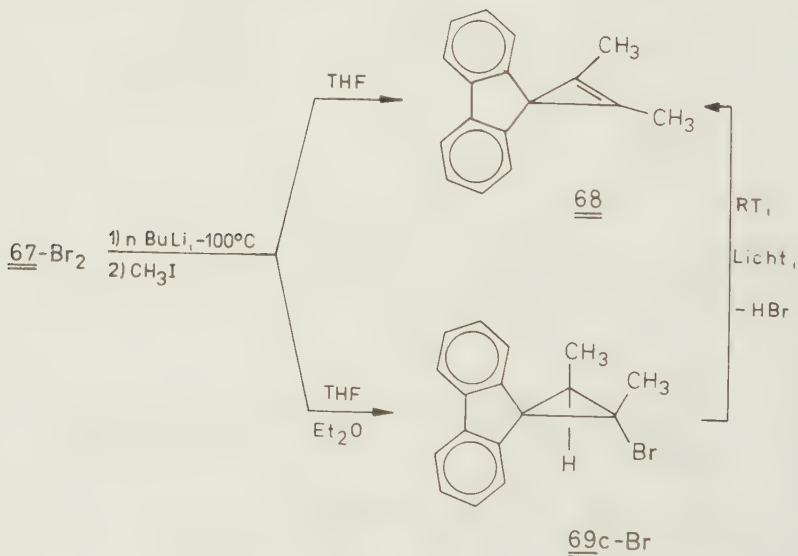
6.1 1-Halogen-1,2-dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (69-Hal)

6.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

9-Ethylidenfluoren (66) wurde unter Phasentransferkatalyse mit Dibromcarben in 40 % Ausb. zu 1,1-Dibrom-2-methyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan 67 umgesetzt.

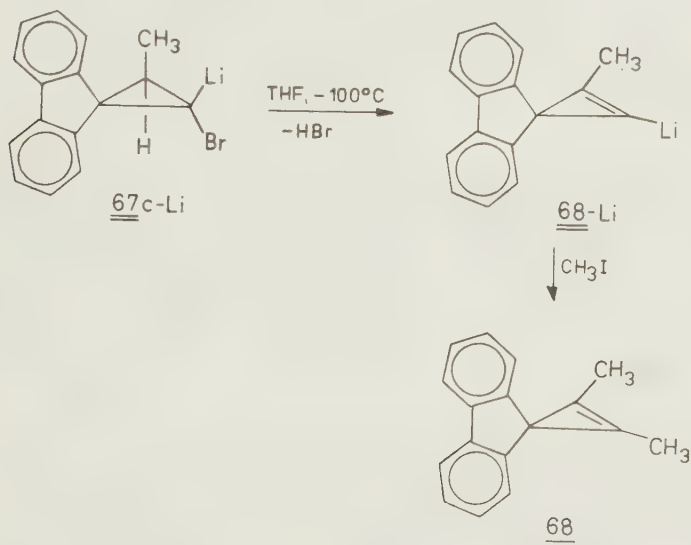


Der Versuch, eine stereoselektive α -Methylierung über das Lithiumcarbenoid (s. 2.1) durchzuführen, lieferte bei Verwendung von reinem Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ausschließlich 1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (68), bei einem Gemisch aus Ether und Tetrahydrofuran dagegen nur das gewünschte isomerenreine 1-Brom-1,2-cis-dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (69c-Br) in 80 % Ausb.

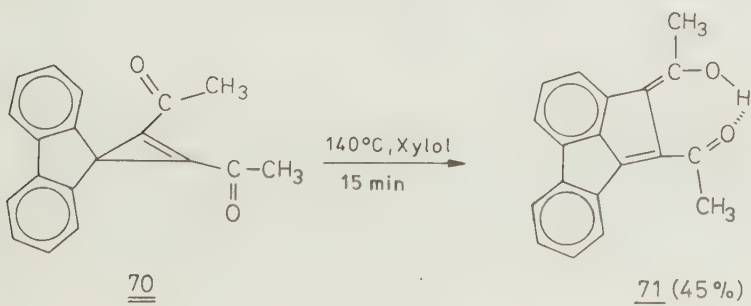


Allerdings spaltete das Bromid 69c-Br bei Raumtemperatur im Verlauf von wenigen Tagen Bromwasserstoff zu 68 ab. Überraschenderweise war das Carbenoid 67c-Li bei -100°C in reinem

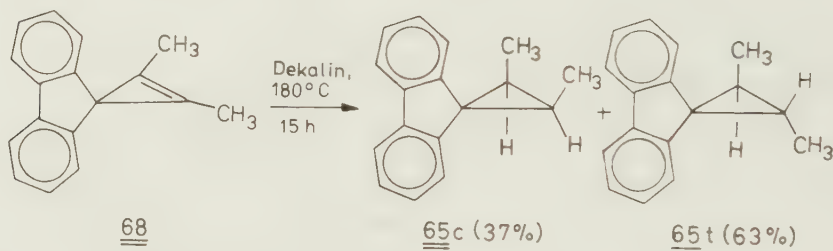
Tetrahydrofuran nicht stabil, sondern eliminierte Bromwasserstoff zur Cyclopropenyllithiumverbindung 68-Li, die mit Methyljodid schließlich 68 ergab.



Das Spirocyclopropen 68 war von Interesse, da Duerr und Mitarbeiter¹¹⁶⁾ beim Erhitzen des Diacetylderivates 70 in Xylol nach 15 min eine über das Vinylcarben verlaufende Umlagerung zu 71 beobachteten.



Es lag auf der Hand, diese Reaktion auch für 68 nachzuprüfen. 15stündiges Erhitzen in Dekalin auf 180 °C führte nach Abtrennung vom Lösungsmittel im Hochvakuum und präparativer Schichtchromatographie (PSC) in 46 % Ausb. zu farblosen Kristallen, die laut ^1H -NMR-Spektrum zu 63 % aus trans- und zu 37 % aus cis-1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (65t, bzw. 65c) bestanden.

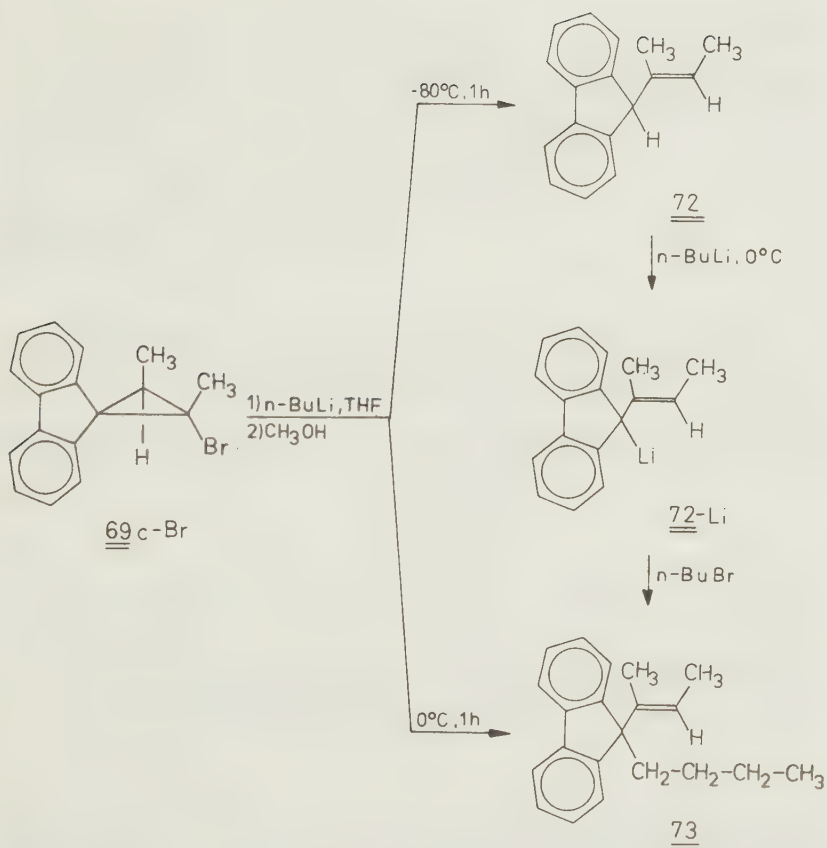


Es handelt sich dabei um das Gleichgewichtsgemisch der thermischen (photochemischen) Isomerisierung der 1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropane (65), die in diesem Fall offensichtlich durch Wasserstoffabspaltung aus dem Lösungsmittel Dekalin entstanden waren.¹⁰⁹⁾

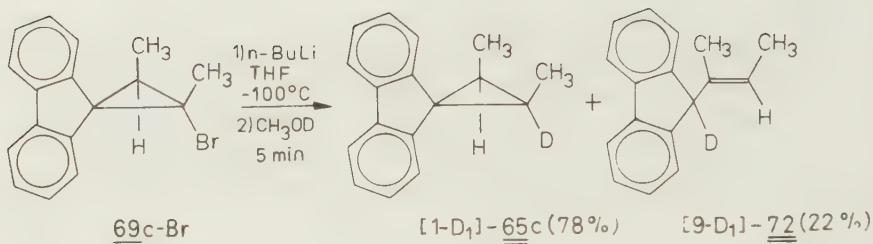
Eine Umlagerung in Analogie zu 70 ist somit wohl nur bei 1,2-akzeptorsubstituierten Cyclopropenen möglich.¹¹⁷⁾

6.1.2 Halogenmetallaustausch bei 1-Brom-1,2-dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (69-Br)

Die Umsetzung von 69c-Br mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium bei - 80 °C und anschließende Protonierung nach 1 Stunde lieferte in quantitativer Ausb. das Olefin 72. Bei 0 °C erhielt man dagegen nach derselben Zeit ausschließlich das Olefin 73.

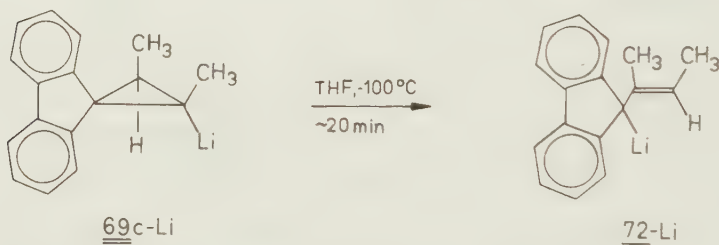


Deprotonierung von 72 mit n -Butyllithium bei 0°C und Zugabe von n -Butylbromid führte ebenfalls zu 73, das demnach durch eine Kopplungsreaktion von 72-Li mit n -Butylbromid aus dem Halogenmetallaustausch entstanden war. Diese Kopplung, die bei tiefen Temperaturen nicht mehr stattfand, ließ sich auch bei 0°C durch Verwendung von 2 Äquiv. t -Butyllithium vermeiden (s. 2.1.2). Eine weitere Umsetzung von 69c-Br bei -100°C und Deuterierung nach 5 min führte zu 78 % $[1\text{-D}_1]\text{-65c}$ neben 22 % $[9\text{-D}_1]\text{-72}$.



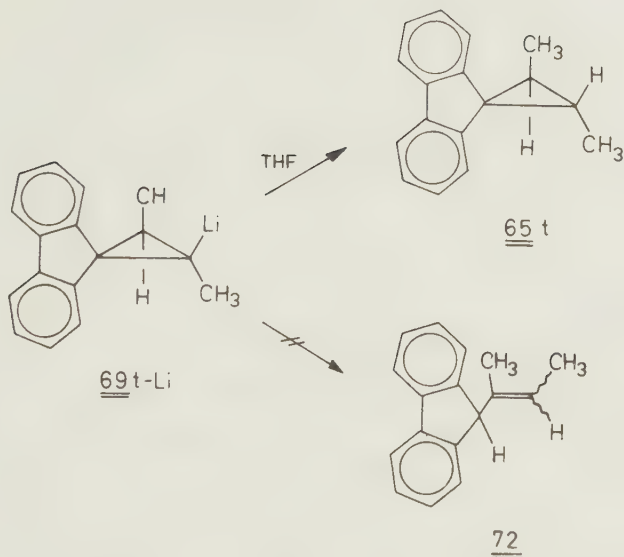
Protonierung nach 10 min unter sonst gleichen Bedingungen ergab 35 % 65c und 65 % 72, während nach 2 min ausschließlich 65c gefunden wurde.

Diese Versuche zeigen, daß es sich bei der ringöffnenden Spezies um das Anion 69c-Li handeln muß.



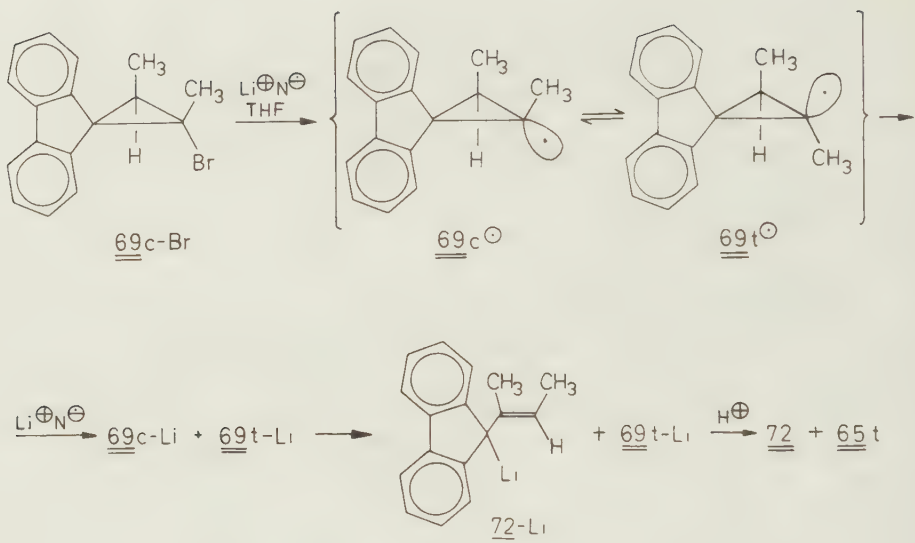
Dichlorcarbenaddition an 9-Ethylidenfluoren und α -Methylierung des Carbenoids lieferte 69c-Cl, das sich in seinen Reaktionen in keiner Weise vom Bromderivat unterschied. Dies bestätigte die obige Aussage.

α -Methylierung des Carbenoids aus 67 in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretrisamid führte zu einem 1 : 1-Gemisch aus 69c-Br und 69t-Br, dessen Umsetzung mit Butyllithium eine weitere Überraschung brachte. Während 69c-Li wiederum sehr schnell den Ring zu 72-Li öffnete, blieb das trans-Isomer 69t-Li auch nach 3 h bei -80°C unverändert erhalten; beim Aufwärmen auf Raumtemperatur trat ausschließlich Lösungsmitteldeprotonierung zu 65t auf.



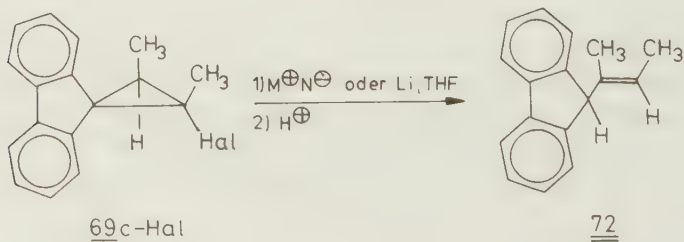
6.1.3 1-Halogen-1,2-cis-dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (69c-Hal) und Elektronendonatoren

Die Tatsache, daß 69t-Li im Gegensatz zum cis-Isomeren 69c-Li keine Ringöffnung zu 72-Li einging, konnte aufgrund der äußerst schnellen Cyclopropylradikal inversion (s. 1.2.3 und 2.1.6) dazu benutzt werden, das Ausmaß an Retention der Konfiguration bei den Umsetzungen von 69c-Hal mit Elektronendonatoren zu bestimmen.



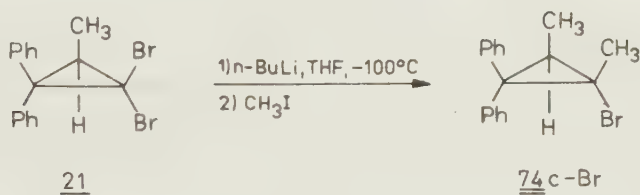
Der prozentuale Anteil an 65t entspräche bei dieser Reaktion, wenn man davon ausgeht, daß das trans-Radikal 69t $^\ominus$ den Ring vor der Weiterreduktion zu 69t-Li nicht öffnet, dem Anteil an Inversion.

Umsetzungen von 69c-Cl und 69c-Br mit Lithium- und Kaliumnaphthalid ergaben bei "normaler" und "inverser" Zugabe und Protonierung nach 2 min ausschließlich das Olefin 72. Dasselbe Ergebnis wurde auch mit metallischem Lithium (60 min, - 75 °C) erhalten. Damit scheidet ein Reaktionsverlauf über Cyclopropylradikale aus.

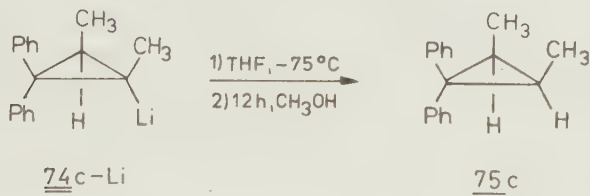


6.2 Ringöffnungstendenz von 1-Lithio-1,2-cis-dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (74c-Li) in Tetrahydrofuran

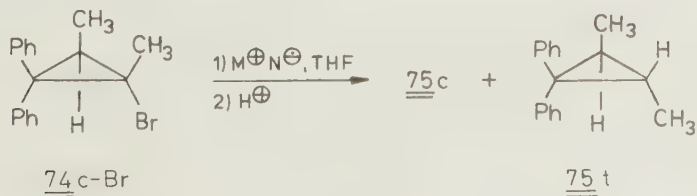
Stereoselektive α -Methylierung von 21 in Analogie zu 67 führte in 76 % Ausb. zu isomerenreinem 1-Brom-1,2-cis-dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (74c-Br).



Halogenmetallaustausch zeigte, daß die Diphenylverbindung 74c-Li im Gegensatz zu ihrem Fluorenylanalogon 69c-Li nicht die geringste Neigung zur Ringöffnung aufwies: nach 12 h Reaktionszeit bei -75°C wurde ausschließlich 75c erhalten.

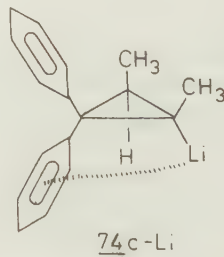
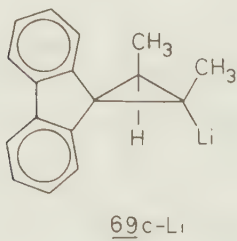


Demgegenüber führte die Reaktion von 74c-Br mit Lithium oder Naphthaliden bei Raumtemperatur und darunter stets zu einem nicht näher bestimmten Gemisch aus 75c und 75t.



6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Während das Diphenylcyclopropan 74c-Br in seinen Reaktionen ganz dem üblichen Schema folgt und bei der Umsetzung mit n-Butyllithium 100 % Retention der Konfiguration liefert, mit Naphthaliden dagegen partielle Inversion erleidet, fällt das Fluorenylcyclopropan 69-Br ganz aus dem gewohnten Rahmen. So erweist sich zwar das trans-Anion 69t-Li als konfigurationsstabil, die cis-Verbindung 69c-Li öffnet jedoch selbst bei - 100 °C sehr schnell zum Allylanion 72-Li. Deuterierungsexperimente bei - 100 bis - 110 °C und kurze Reaktionszeiten beweisen, daß tatsächlich die Cyclopropyllithiumverbindung 69c-Li die Vorstufe der Ringöffnung darstellt. 69c-Li ist damit die bisher einzige bekannte Cyclopropyllithiumverbindung, die in Abwesenheit von Elektronentransfer-Reagentien den Ring öffnet, ohne an C-1 akzeptorsubstituiert zu sein.^{35,36,115)} Die Gründe für dieses Verhalten dürften sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein. So liegt die Spiroverbindung 69c-Li zwangsweise in einer bisektischen Anordnung vor, die eine optimale Konjugation der Walsh-Orbitale des Cyclopropanes mit den π -Orbitalen des Fluorens gewährleistet, während beim Diphenylcyclopropan 74c-Li beide Phenylringe eine für die Wechselwirkung mit dem Dreiring ungünstigere Konformation einnehmen (s. 5.6 und 7.1).¹¹⁸⁾ Außerdem werden bei 69c-Li beide Methylgruppen und eine Hälfte des Fluorenylsystems auf derselben Seite des Dreiringes in große räumliche Nähe gezwungen.



Eine endgültige Klärung dieses Sachverhaltes und vor allem seiner Ursachen, war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich und muß Gegenstand künftiger Untersuchungen bleiben.

7. ¹H-NMR-Spektren methylsubstituierter Arylcyclopropane

Die große Zahl strukturverwandter Cyclopropane, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde, ließ es reizvoll erscheinen, eine schematische Darstellung der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von Arylrest, Geometrie und/oder Halogensubstitution vorzunehmen. Dies war auch deshalb sinnvoll, weil einerseits sehr wenige Verbindungen dieser Substanzklasse in der Literatur beschrieben sind und andererseits die Lage der Methylsignale eine ausgezeichnete und allgemein anwendbare Hilfe bei der konfigurativen Zuordnung der Cyclopropane darstellt.

Neben den aromatischen Protonen wurden im günstigsten Fall bei wachsender Feldstärke drei weitere Gruppen von Signalen beobachtet: Benzyl-Protonen, die restlichen Ringprotonen sowie Methylgruppen, die allerdings bei den Kohlenwasserstoffen in der Regel partiell mit den Ringprotonen überlappen. Zur Beurteilung der Stereochemie des Cyclopropans sind bei den Halogeniden die Benzyl- und die Methylsignale von großem Nutzen, bei den Kohlenwasserstoffen dagegen meist nur die Methyl- und bedingt auch die Aromatensignale, da die Benzylprotonen häufig sehr komplex und kaum mehr sichtbar sind.¹¹⁹⁾

Die chemische Verschiebung der Methylsignale diente erstmals Closs und Moss⁹⁹⁾ bei den 1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropanen (13) zur Zuordnung der Konfiguration, wobei diese Autoren auch feststellten, daß Phenylsubstituenten, die zu Methylgruppen cis-ständig sind, als scharfe Singulets erscheinen, während das Fehlen von Methylgruppen auf derselben Seite des Dreiringes zu starker Aufspaltung der Aromatensignale führt. Dieser Befund ist offenbar auf die Tatsache zurückzuführen, daß der Phenylring von einer cis-ständigen Methylgruppe daran gehindert wird, die günstige bisektische Konformation einzunehmen.⁹⁴⁾

Die unterschiedliche chemische Verschiebung cis- und trans-ständiger Methylgruppen ist ein Ergebnis des Ringstromes des aromatischen Ringes, der, wie die folgende Abbildung am Beispiel von 13ct zeigt, cis-Methylgruppen abschirmt, trans-Methylgruppen dagegen entschirmt.

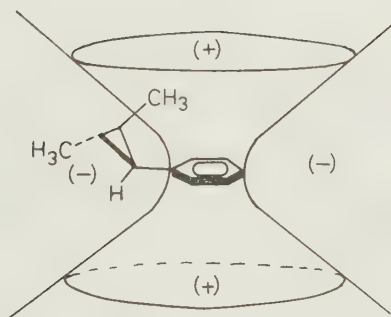


Abb. 4: Auswirkung der Anisotropie des Phenylringes auf die chemische Verschiebung der Methylgruppen von 13ct

Rotation der Phenylgruppe um 360° läßt die cis-ständige Methylgruppe zweimal durch das mit (+) gekennzeichnete abgeschirmte Areal laufen, während die trans-Methylgruppe stets in der entschirmten (-)-Zone verbleibt.

Der Einfluß der Konformation der beiden Ringsysteme auf die chemische Verschiebung der Methylsignale läßt sich am Beispiel von 13tt und 13cc verdeutlichen, bei denen die bevorzugt bisektische Anordnung von 13tt gegenüber der eher symmetrischen Konformation von 13cc eine Tieffeldverschiebung der Methylprotonen von 13tt um 0.2 ppm bewirkt.

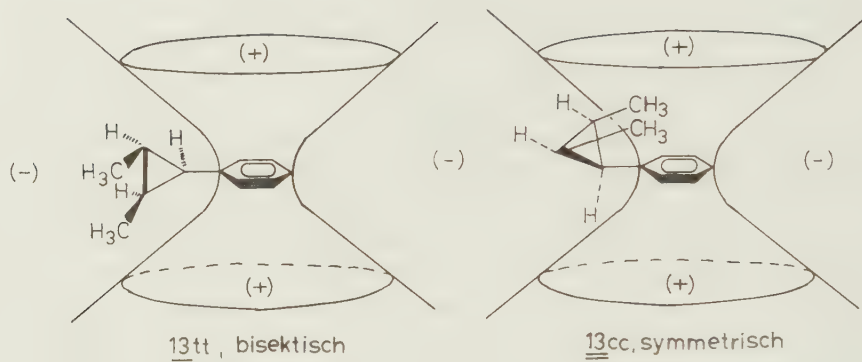
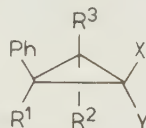


Abb. 5: Einflüsse von Ringstrom und Konformation auf die chemischen Verschiebungen von 13tt und 13cc

Die symmetrische Anordnung von Phenyl- und Dreiring bei 13cc folgt auch aus der Beobachtung, daß die aromatischen Protonen als Singulett erscheinen, während beim bispektischen 13tt starke Aufspaltung erfolgt.⁹⁹⁾

Bei den Halogenocyclopropanen tritt für die 1-Methylgruppe und für das benzyllische Proton zusätzlich eine in der Reihe $I > Br > Cl$ abnehmende Tieffeldverschiebung auf,^{30,120)} so daß häufig Spektren 1. Ordnung erhältlich sind. Da die Halogenide mehr Information über die Stereochemie geben als die Kohlenwasserstoffe, die durch Halogenmetallaustausch leicht aus den ersteren zugänglich sind, erlaubt dieser Weg im Zweifelsfall eine eindeutige konfigurative Zuordnung der Cyclopropane. Tab. 21 gibt nach Arylsubstitution geordnet einen Überblick über die chemischen Verschiebungen sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Cyclopropyl-Halogenide und -kohlenwasserstoffe.

Tab. 21a: Chemische Verschiebungen von Cyclopropanen der allgemeinen Struktur

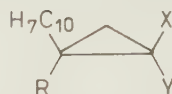


	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y
<u>7a</u>	H (2.85dd) ^{a)}	H	H	Br	Br
<u>8c-Cl</u>	H (2.60dd)	H	H	CH ₃ (1.30s)	Cl
<u>8c-Br</u>	H (2.75dd)	H	H	CH ₃ (2.42s)	Br
<u>8c-I</u>	H (2.74dd)	H	H	CH ₃ (1.53s)	I
<u>8t-Cl</u>	H (2.03dd)	H	H	Cl	CH ₃ (1.68s)
<u>8t-Br</u>	H (1.89dd)	H	H	Br	CH ₃ (1.86s)
<u>8t-I</u>	H (-)	H	H	I	CH ₃ (2.04s)
<u>11c</u>	H (2.072ddd) ^{b)}	H	H	CH ₃ (0.788d)	H
<u>11t</u>	H	H	H	H	CH ₃ (1.175d)
<u>7c</u>	H	CH ₃ (1.43d)	H	Br	Br
<u>10ct-Br</u>	H	CH ₃ (1.42d)	H	CH ₃ (1.47s)	Br
<u>10tt-Br</u>	H	CH ₃ (1.42d)	H	Br	CH ₃ (1.87s)
<u>13tt</u>	H	CH ₃ (1.13s)	H	H	CH ₃ (1.13s)
<u>13ct</u>	H	CH ₃ (1.183d) ^{b)}	H	CH ₃ (0.805d) ^{b)}	H
<u>13cc</u>	H	H	CH ₃ (0.93s)	CH ₃ (0.93s)	H
<u>7b</u>	CH ₃ (1.68s)	H	H	Br	Br
<u>9c-Br</u>	CH ₃ (1.63s)	H	H	CH ₃ (1.43s)	Br
<u>9t-Br</u>	CH ₃ (1.63s)	H	H	Br	CH ₃ (1.94s)
<u>12c</u>	CH ₃ (1.33s)	H	H	CH ₃ (0.74bs) ^{c)}	H
<u>12t</u>	CH ₃ (1.33s)	H	H	H	CH ₃ (1.18bs)
<u>21</u>	Ph	H	CH ₃ (1.30d)	Br	Br
<u>22t-Br</u>	Ph	H	CH ₃ (1.02d)	H (3.38d)	Br
<u>22c-Br</u>	Ph	H	CH ₃ (1.18d)	Br	H (3.65d)
[1-D ₂]	Ph	H	H	CH ₃ (0.90s)	D
<u>2-Cl</u>	Ph	H	H	CH ₃ (1.60s)	Cl
<u>2-Br</u>	Ph	H	H	CH ₃ (1.71s)	Br
<u>2-I</u>	Ph	H	H	CH ₃ (1.90s)	I
<u>75c</u>	Ph	H	CH ₃ (1.03s)	CH ₃ (1.03s)	H
<u>74c-Br</u>	Ph	H	CH ₃ (1.10d)	CH ₃ (1.77s)	Br

a) δ [ppm] 60 MHz in CCl₄ gegen TMS = 0; b) 400 MHz in CDCl₃;

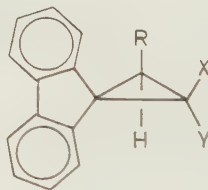
c) bs = verbreitetes Singulett

Tab. 21b: Chemische Verschiebungen von Cyclopropanen der allgemeinen Struktur



	R	X	Y
<u>24</u>	H(3.02dd)	Br	Br
[1-D ₁]- <u>26c</u>	H(2.20dd)	CH ₃ (0.64s)	D
[1-D ₁]- <u>26t</u>	H(1.94dd)	D	CH ₃ (1.28s)
<u>25c</u> -Cl	H(2.83dd)	CH ₃ (1.15s)	Cl
<u>25t</u> -Cl	H(2.27dd)	Cl	CH ₃ (1.80s)
<u>25c</u> -Br	H(2.93dd)	CH ₃ (1.28s)	Br
<u>25t</u> -Br	H(2.25dd)	Br	CH ₃ (2.05s)
<u>25c</u> -I	H(2.93dd)	CH ₃ (1.40s)	I
<u>25t</u> -I	H(2.29dd)	I	CH ₃ (2.22s)

Tab. 21c: Chemische Verschiebungen von Cyclopropanen der allgemeinen Struktur



	R	X	Y
[1-D ₄]- <u>28</u>	H	CH ₃ (1.25s)	D
<u>27</u> -Cl	H	CH ₃ (1.93s)	Cl
<u>27</u> -Br	H	CH ₃ (2.13s)	Br
<u>67</u> -Br	CH ₃ (1.52d)	Br	Br
<u>69c</u> -Br	CH ₃ (1.41d)	CH ₃ (2.17s)	Br
<u>69t</u> -Br	CH ₃ (1.54d)	Br	CH ₃ (2.10s)
<u>65c</u>	CH ₃ (1.31d)	CH ₃ (1.31d)	H
<u>65t</u>	CH ₃ (1.47s)	H	CH ₃ (1.47d)
<u>27</u> I	H	CH ₃ (2.32s)	I
<u>69c</u> -Cl	CH ₃ (1.48d)	CH ₃ (1.93s)	Cl

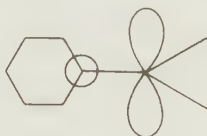
7.1 Konformation und Retention bei der Umsetzung von Cyclopropylhalogeniden mit Naphthalin-Radikalanionen in Tetrahydrofuran

Sämtliche bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse stehen in Einklang mit der anfänglichen Hypothese, daß Retention der Konfiguration nur über die sehr schnelle intramolekulare Abfangreaktion eines Kohlenstoff-Halogen-Radikalanions ($R-Hal^{\bullet}M^{\oplus}$) durch ein weiteres Elektron aus dem π^* -Orbitalsystem des Elektrophors zustande kommen kann. Die Geschwindigkeit dieser Elektronenübertragung hängt sicherlich auch von der räumlichen Anordnung ab, die Dreiring und Elektrophor zueinander einnehmen. Zwei konformative Grenzfälle sind zu berücksichtigen:

- Die Ringebenen von Elektrophor und Cyclopropan stehen aufeinander senkrecht und schneiden sich demnach unter einem Winkel von 90° ("bisektisch");
- Elektrophor und Dreiring schließen einen Winkel von 180° ein, liegen also in derselben Ebene ("symmetrisch").



"bisektisch"



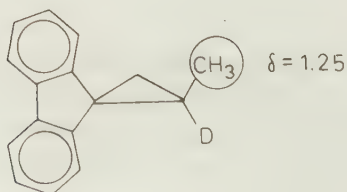
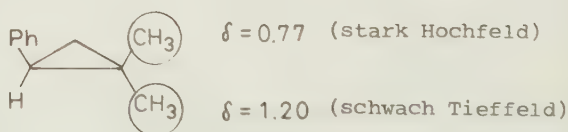
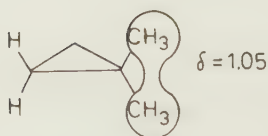
"symmetrisch"

Im ersten Fall liegt eine optimale Überlappung zwischen beiden Ringsystemen vor, d. h. sie sind "konjugiert"; im zweiten Fall stehen die relevanten Orbitale, wie aus der Zeichnung ersichtlich, orthogonal: eine Überlappung ist nicht möglich, die Ringsysteme sind nicht "konjugiert".

Ein Blick auf die experimentellen Ergebnisse bei der Umsetzung der Cyclopropylhalogenide mit Naphthaliden zeigt nun, daß die höchste Retention der Konfiguration bei dem aus sterischen Gründen in der bisektischen Konformation fixierten Spirocyclopropan

27-Hal auftrat. Alle übrigen mehr oder weniger "symmetrischen" Cyclopropylhalogenide zeigen eine geringere bzw. überhaupt keine Retention der Konfiguration. Interessant ist es nun, nachzuprüfen, ob ein weiterer Zusammenhang zwischen Konformation und Retention beobachtbar ist. Bei freier Drehbarkeit um die Cyclopropan-Elektrophor-Einfachbindung kann man davon ausgehen, daß die sterisch und elektronisch günstigste Konformation bevorzugt realisiert wird. Die elektronisch günstigste Konformation bei Vorliegen eines zusätzlichen Elektrons im π^* -System des Elektrophors ist aufgrund der zusätzlichen Konjugation mit dem Dreiring sicherlich "bisektisch". Die sterische Hinderung für diese "bisektische" Einstellung läßt sich am Neutralkmolekül recht gut feststellen. Die ^1H -NMR-Spektren oder genauer die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen stellen nämlich eine ausgezeichnete Meßsonde zur Ermittlung der "mittleren" Konformation von um Einfachbindungen drehbaren Arylcyclopropanen dar. Nimmt man die Lage der Methylsignale von bisektischem 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28) sowie 1,1-Dimethyl- und 1,1-Dimethyl-2-phenylcyclopropan⁹⁹⁾ als Referenz, so lassen sich aufgrund der Anisotropie der aromatischen Ringe die bevorzugten Konformationen unbekannter Methylarylcyclopropane ermitteln.

Dies sei an einigen Beispielen demonstriert:



[1-D₁]-28

Tab. 22: Chemische Verschiebung der Methylprotonen ausgewählter Cyclopropane (in CCl_4 , $\delta_{\text{TMS}} = 0$)

	X= D	Cl	Br	I
	0.90	1.60	1.71	1.90
	1.25	1.93	2.13	2.32
	1.28	1.80	2.05	2.22
	0.64	1.15	1.28	1.40
	1.18	1.68	1.86	2.04
	0.79	1.30	1.42	1.53

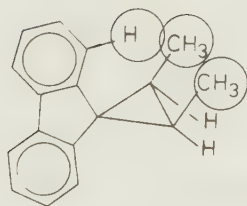
Wie [1-D₁]-28 und auch ein Modell zeigen, liegt eine Methylgruppe, die cis zu einem bisektischen System orientiert ist, im Bereich schwacher Entschirmung und erfährt gegenüber 1,1-Dimethylcyclopropan eine Tieffeldverschiebung von 0.2 ppm zu $\delta_{\text{CH}_3} = 1.25$.

Eine symmetrische Konformation, wie sie bei 1,1-Dimethyl-2-phenylcyclopropan vorliegt, ergibt für die cis zum Elektrophor stehende Methylgruppe eine starke Abschirmung, die sich gegenüber 1,1-Dimethylcyclopropan durch eine Hochfeldverschiebung von 0.28 ppm zu $\delta_{\text{CH}_3} = 0.77$ bemerkbar macht. Die trans zum Elektrophor stehende Methylgruppe erfährt dagegen leichte Entschirmung und erscheint bei $\delta_{\text{CH}_3} = 1.20$, also um 0.15 ppm gegenüber 1,1-Dimethylcyclopropan zu tieferem Feld verschoben.

Der Vergleich der Referenzwerte mit den chemischen Verschiebungen in Tab. 22 zeigt ganz deutlich, daß bei Phenyl- und 1-Naphthylcyclopropanen jede Substitution cis zum Elektrophor eine bevorzugt symmetrische Konformation zur Folge hat, die einer Konjugation der beiden Ringsysteme und damit offensichtlich auch einer Retention der Konfiguration im Wege steht. Experimentell ergaben die Phenylcyclopropylhalogenide nämlich keine, die 1-Halogen-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropane (25-Hal), trotz hoher Elektronenaffinität des Elektrophors, nur vergleichsweise geringe Retentionen.

Diphenylsubstitution führt, wie 1-Deutero-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan ($[1\text{-D}_1]\text{-}\underline{\underline{3}}$) zeigt, nur zu einer sehr geringen Hochfeldverschiebung von 0.15 ppm gegenüber 1,1-Dimethylcyclopropan, die offensichtlich auf einen Mittelweg zwischen der bisektischen und symmetrischen Konformation durch Verdrillung der beiden Phenylringe hinweist. Dieser Befund steht in Einklang mit der gegenüber 27-Hal deutlich reduzierten Retention der Konfiguration von 3 bei der Umsetzung von 2-Hal mit Elektronendonatoren in homogener Phase.

Die starke sterische Behinderung der bisektischen Konformation bei cis-Substitution am Dreiring zeigt auch das ^1H -NMR-Spektrum von 65c sehr deutlich.



65c

Das in den Einflußbereich der beiden cis-Dimethylgruppen eintauchende ortho-Fluorenyl-Proton erfährt eine sehr starke Hochfeldverschiebung und erscheint separiert bei $\delta = 6.75 - 6.95$ ppm, während die Methylgruppen gegenüber dem trans-Isomeren 65t ebenfalls um 0.16 ppm zu höherem Feld verschoben sind. ¹⁰⁹⁾

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 Allgemeines

8.1.1 Physikalische Meßgeräte

¹H-NMR-Spektrometer: A-60 und XL-100 der Firma Varian Associates, sowie Bruker WH-400.

Alle Signale sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. Die Angaben zur Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett, unsymm. = unsymmetrisch, verbr. = verbreitert.

IR-Spektrometer: Modell 125 der Firma Perkin-Elmer. Die Angaben in Klammern bedeuten: s = stark, m = mittel, w = schwach.

UV-Spektrometer: RPQ 20 C der Firma Zeiss.

Massenspektrometer: AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries und Varian MAT CH-4.

Präzisions-Polarimeter: 0.005° (LEP) der Firma Zeiss. Die Drehwerte der optisch aktiven Substanzen sind durch folgende Gleichung definiert:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha_D(\text{gemessen})}{l[\text{dm}] \cdot c[\text{g}/100 \text{ ml}]}$$

Konzentrationsangaben, wie z. B. $c = 1.883 \text{ g}/100 \text{ ml}$ in Aceton werden im weiteren zu $c = 1.883$, Aceton abgekürzt. Mit dem LEP-Gerät sind Drehwertmessungen bei 365, 405, 436, 546 und 578 nm möglich; der Drehwert α_D der Natrium-D-Linie läßt sich laut Herstellerangabe nach folgender Formel extrapolieren:

$$\alpha_D = \frac{\alpha' \cdot \alpha_{546}}{\alpha' + 1.3727} \quad \text{mit} \quad \alpha' = \frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546} - \alpha_{578}}$$

Gaschromatographen: Aerograph Series 1400 der Firma Varian-Associates mit elektronischem Integrator Varian CDS-111 für analytische und Perkin-Elmer F-21 für präparative Trennungen.

8.1.2 Analysen-, Schmelz- und Siedepunkte

Die CH-Analysen wurden von Herrn Schulz, Institut für Organische Chemie der Universität München, durchgeführt. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

8.1.3 Reinigung der Lösungsmittel und der Schutzgase

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften von Bunge¹²¹⁾ und Weissberger.¹²²⁾ Tetrahydrofuran (THF), Ether (Et_2O), Benzol und Toluol wurden an neutralem Aluminiumoxid vorgereinigt und anschließend Natrium eingepreßt. Pyridin wurde von Kaliumhydroxid, Hexamethylphosphorsäuretrisamid (HMPT) von Calciumhydrid abdestilliert und in Schlenkkolben unter Argon aufbewahrt. Zur endgültigen Verwendung wurde Ether jeweils frisch von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert und THF mit Natrium und Anthracen bis zur Blaufärbung gerührt und anschließend bei 10^{-3} Torr direkt in das Reaktionsgefäß umkondensiert.

Nachgereinigter Stickstoff und Argon der Firma Linde wurden mit folgender Apparatur weitergereinigt: BTS-Katalysator der Firma BASF, 200°C ; Silicagel; Calciumoxid; wasserfreies Kupfersulfat und Phosphorpentoxid.

8.1.4 Arbeitstechnik bei metallorganischen Umsetzungen

Sämtliche Glasgeräte wurden im Trockenschrank bei 150°C aufbewahrt, vor jeder Umsetzung zweimal mit der Bunsenbrenner-

flamme im Hochvakuum ausgeheizt und mit Schutzgas belüftet. Das Umfüllen von metallorganischen Reagentien erfolgte entweder über geeignete Übergangsstücke oder mit Hilfe von Hamilton-Gas-Tight-Spritzen, die vorher mit Schutzgas und der betreffenden Lösung gespült worden waren, durch Gummimembranen.

8.1.5 Bereitung von Alkalimetallnaphthalidlösungen in Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran

Die Darstellung der Radikalanion-Lösungen erfolgte analog zu folgendem Beispiel: 5.13 g (40.0 mmol) Naphthalin wurden in 20 ml THF gelöst und mit 139 mg (20.0 mmol) Lithiumdraht in kleinen Stücken versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die Lösung als 1.0 molar angesehen. Für Natrium und Kalium als Gegenion bestand keine Gefahr der Dianionbildung.⁸²⁾ Aus diesem Grund wurden hier nur 1.2 Äquivalente Naphthalin eingesetzt. Lösungen, die älter als einen Tag waren, wurden nicht mehr verwendet.¹⁰⁶⁾ Zum Rühren dienten glasummantelte Magnetrührstäbchen.

8.1.6 Herstellung von flüssigen Kalium-Natrium-Legierungen

Wenn nicht anders vermerkt, wurden Legierungen der Zusammensetzung $\text{NaK}_{0.9}$ verwendet, die bis 5 °C flüssig sind.⁹⁸⁾ Nach dem Einschneiden der Metalle unter Argon in Tetrahydro- oder 2-Methyltetrahydrofuran wurde mit einem Glasrührfisch solange kräftig gerührt, bis die Legierung aus einer Vielzahl sehr winziger Perlen bestand. Die Zugabe der zu untersuchenden Verbindungen erfolgte direkt in das jeweils frisch bereitete Gemisch. Bei vorsichtigem Arbeiten konnte metallfreie Reaktionslösung nach Abschalten des Magnetrührers mit Hilfe einer Hamilton-Gas-Tight-Spritze entnommen werden.

8.1.7 Dickschicht-Chromatographie

Dickschichtplatten wurden nach den üblichen Methoden mit Kieselgel (Merck, PF₂₅₄ + 366) angefertigt. PSC bedeutet Präparative Schicht-Chromatographie.

8.2 Darstellung der racemischen Cyclopropylbromide

Sämtliche racemischen Cyclopropylhalogenide wurden durch Dibrom- in Ausnahmefällen auch durch Dichlorcarbenaddition an geeignete Olefine unter Phasentransferkatalyse hergestellt. Anschließend erfolgte über das Lithiumcarbenoid Ersatz eines der geminalen Halogenatome gegen ein H-Atom (Protonierung) oder gegen die Methylgruppe (Zugabe von Methyljodid).

8.2.1 Synthese der geminalen Dibromcyclopropane

Dehmlow und Schönefeld^{46b)} beschrieben die Synthese der Titelverbindungen durch Dibromcarbenaddition an Olefine unter Phasentransferkatalyse. Aufgrund der geringen Ausbeuten, die in der Regel zwischen 10 und 20 % schwankten, wurde eine Vorschrift erarbeitet, die es gestattet, flüssige 1,1-Dibrom-Cyclopropane in über 90 % Ausbeute, feste pentanlösliche dagegen in 70 - 80 % und pentanunlösliche Produkte in 30 - 60 % Ausbeute zu isolieren. Bei den im Rahmen dieser Arbeit benötigten größeren Ansätzen erwies sich die Vibromischermethode¹²³⁾ kräftigem Rühren über einen längeren Zeitraum unterlegen, so daß folgende allgemeine Arbeitsvorschrift, die problemlos bis zum 15fachen Ansatz durchführbar ist, angegeben werden kann.

Allgemeine Vorschrift

100 mmol Olefin und 1.5 - 2.5 Äquivalente Bromoform (Merck)

wurden in einem 300 ml Erlenmeyer-Kolben in 40 ml Methylenchlorid gelöst, 0.68 g (3.00 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid¹²⁴⁾ als Katalysator zugegeben und mit 40 ml kalter, 50 %iger Natronlauge überschichtet. Nach Verschließen des Reaktionsgefäßes mit einem Uhrglas wurde unter anfänglicher Eiskühlung 12 - 48 h sehr kräftig mit einem Magnet-Rührstab gerührt und anschließend mit 200 ml Wasser und 200 ml Methylenchlorid zur besseren Abtrennung der schwarzbraunen organischen Phase verdünnt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte auf dreierlei Weise:

- a) Flüssiges Produkt: Die organische Phase wurde bei 50 °C am Rotationsverdampfer vom Methylenchlorid befreit und der teerartige Rückstand viermal mit je 200 ml Pentan extrahiert. Nach der Filtration der gelben Pentanlösung und Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Überschüssiges Bromoform wurde zweckmäßigerweise in eine nachgeschaltete Kühlfalle einkondensiert.
- b) Festes, pentanlösliches Produkt: Nach Abrotieren vom Methylenchlorid wurde überschüssiges Bromoform bei 10^{-3} Torr und 40 - 80 °C Ölbadtemperatur vollständig (!) abdestilliert und der Rückstand 3 - 5 mal mit je 200 ml Pentan kurz auf dem Dampfbad erhitzt und abfiltriert. Nach Trocknung der vereinigten Pentanphasen über Magnesiumsulfat und Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand - gelegentlich unter Aktivkohlezusatz - aus Methanol umkristallisiert.
- c) Festes, pentanunlösliches Produkt: Nach Abrotieren des Methylenchlorids und vollständiger (!) Entfernung von überschüssigem Bromoform wurde entweder in Ether oder in Toluol aufgenommen und über neutrales Aluminiumoxid chromatographiert, wobei, wenn tatsächlich alles Bromoform entfernt war, sämtliche Verunreinigungen auf der Säule zurückblieben. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde aus Ether oder CCl_4 umkristallisiert. Im Falle von 7,7-Dibrom-dibenzo[a,c]-norcaran, das bereits während der Phasentransferreaktion in Form farbloser Nadeln ausfiel, wurde nach Beendigung der Reaktion vorsichtig

von kristallinen Bodensatz abdekantiert, dieser schließlich mit CCl_4 in eine Nutsche gespült und mit demselben Lösungsmittel zuerst farblos gewaschen und anschließend umkristallisiert.

8.2.1.1 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (7a)

20.8 g (200 mmol) Styrol; 75.8 g (300 mmol) Bromoform (CHBr_3); 1.36 g (6.00 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid ($[\text{Ph-CH}_2\text{-NEt}_3]^+\text{Cl}^-$); 80 ml Methylenchlorid (CH_2Cl_2); 80 ml 50 proz. Natronlauge (NaOH); Reaktionsdauer 20 h; Methode (a).

Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit Sdp. $80 - 85^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr (Lit. ^{46b}) $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr).

Ausb. 51.9 g (94 %) (Lit. ^{46b}) 13 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): ABX-Signal ($\delta_A = 1.88$, $\delta_B = 1.98$, $\delta_X = 2.85$ ppm,

$\underline{J}_{AB} = \underline{J}_{AX} = \underline{J}_{BX} = 9.5$ Hz), $\delta = 7.18$ (s; 5 Aromaten-H)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2$ (276.0) Ber C 39.17 H 2.92

Gef C 38.78 H 2.92

8.2.1.2 1,1-Dibrom-2-methyl-2-phenylcyclopropan (7b)

118 g (1.00 mol) α -Methylstyrol, 328 g (1.30 mol) CHBr_3 ; 6.8 g (30 mmol) $[\text{Ph-CH}_2\text{NEt}_3]^+\text{Cl}^-$; 200 ml CH_2Cl_2 ; 400 ml 50 proz. NaOH , 18 h; Methode (a).

Farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank kristallisiert:

Sdp. $88 - 91^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr (Lit. ^{46a}) $91 - 92^\circ\text{C}/1$ Torr),

Ausb. 270 g (93 %) (Lit. ^{46a}) 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.68$ und 2.08 (AB-Signal, $\underline{J} = 7.5$ Hz), 1.68

(s; $-\text{CH}_3$) 7.20 (s; 5 Aromaten-H)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (290.0) Ber C 41.42 H 3.48

Gef C 41.71 H 3.62

8.2.1.3 1,1-Dibrom-2-methyl-trans-3-phenylcyclopropan (7c)

Aufgrund des hohen Preises von trans-Propenylbenzol wurde dieses Olefin synthetisiert. Dazu wurde Allylbenzol nach einer Vorschrift von Hershberg¹²⁵⁾ in 66 % Ausb. aus Phenylmagnesiumbromid und Allylbromid hergestellt und anschließend mit Kalium-tertiärbutylat in Dimethylsulfoxid zu trans-Propenylbenzol isomerisiert.¹²⁶⁾ Farblose Flüssigkeit Sdp. 74 °C/20 Torr (Lit.¹²⁷⁾ 73.5 °C/20 Torr).

¹H-NMR-Vergleich mit Lit.¹²⁸⁾ zeigte eine Isomerenreinheit von 88 %, die auch durch Dehydratisierung von Ethylphenylcarbinol¹²⁹⁾ mit Phosphoroxychlorid in Pyridin¹³⁰⁾ erzielt wurde.

16.0 g (135 mmol) trans-Propenylbenzol; 66,5 g (263 mmol) CHBr₃; 1.14 g (5.00 mmol) [Ph-CH₂-NEt₃]⁺Cl⁻; 50 ml CH₂Cl₂; 70 ml 50 proz. NaOH; 12 h; Methode (a). Farblose, stark ölige Flüssigkeit, die bei zu guter Wasserkühlung in der Destillationsbrücke erstarrt. Sdp. 75 °C/10⁻³ Torr (Lit.^{46b)} 110 °C/0.2 Torr),

Ausb. 36.0 g (92 %) (Lit.^{46b)} 23 %)

Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit Lit.^{46b)} überein.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 292/290/288 (20, M⁺), 211, 209 (100, M-Br), 183 (83), 129 (68), 115 (39).

IR (Film): 3060, 3035, 2980, 2930, 1604 (m), 1495, 1450 (s), 1380, 1130, 1075 (m), 1035 (s), 983, 820, 802 (m), 750, 725, 690 cm⁻¹ (s).

C₁₀H₁₀Br₂ (290.0) Ber C 41.42 H 3.48

Gef C 41.55 H 3.59

8.2.1.4 1,1-Dibrom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (21)

19.4 g (100 mmol) 1,1-Diphenylpropen⁵⁶⁾; 63.2 g (250 mmol) CHBr₃; 0.68 g (3.00 mmol) [Ph-CH₂-NEt₃]⁺Cl⁻; 40 ml CH₂Cl₂; 40 ml 50 proz. NaOH; 4 h Vibromischer¹²³⁾, Methode (b). Farblose lange Nadeln; Schmp. 84.5 - 85 °C (aus Methanol), Ausb. 27.8 g (76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (d; $\underline{J} = 6.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 2.40 (q; $\underline{J} = 6.5$ Hz, 1 H) $7.00 - 7.50$ (m; 10 Aromaten-H)

IR (KBr): $3080, 3060, 3020, 2950, 2920$ (w), 1595 (m), 1578 (w), $1490, 1443$ (s), 1370 (w), $1078, 1043$ (m), $1027, 920, 897, 875, 831$ (w), $772, 758$ (s), 740 (m), $700, 690$ cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 223 (4.1), 233 (3.9), 260 (3.0, Schulter), 268 nm (2.8, Schulter).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 287 (48, M-Br), 285 (49), 208 (16), 206 (100), 205 (93), 191 (40), 189 (15), 165 (31), 128 (12), 102 (11), 101 (13), 89 (14)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ (366.1) Ber C 52.49 H 3.90
Gef C 52.72 H 3.91

8.2.1.5 1,1-Dibrom-2-(α)-naphthylcyclopropan (24)

30.8 g (200 mmol) 1-Vinylnaphthalin;¹³¹⁾ 75.8 g (300 mmol) CHBr_3 ; 1.36 g (6.00 mmol) $[\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NEt}_3]^+\text{Cl}^-$; 160 ml CH_2Cl_2 ; 80 ml 50 proz. NaOH; 21 h Methode (b). Vor dem Umkristallisieren wurde über Kieselgel 40 mit Pentan/Ether ($9 : 1$) als Eluierungsmittel chromatographiert. Farblose Nadeln in 37% Ausb. Schmp. $85 - 86^\circ\text{C}$ (aus Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.77 - 2.25$ (m; Ring- CH_2^- , AB-Teil des ABX-Systems), 3.02 (dd, $\underline{J} = 9.5$ und 9.5 Hz, H^x), $6.87 - 7.88$ (m; 6 Aromaten-H), $8.03 - 8.33$ (m; β -Naphthyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 328 (9), 326 (17), 324 (9), $247, 245$ (33), 166 (100), 165 (95), 82.5 (31).

IR (KBr): $3060, 3040, 1594, 1397$ (m), $799, 781, 775, 700, 690$ cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 227 (4.8), 260 (3.5) und 267 (3.6) Schultern, 276 (3.9), 287 (4.0), 297 (3.8), 314 (2.8), 324 nm (1.9 Schulter).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (326.0) Ber C 47.89 H 3.09
Gef C 47.75 H 2.99

8.2.1.6 1,1-Dibrom-12,2-spiro-fluorenyl-3-methylcyclopropan (67)

Fluorenol und Ethylmagnesiumbromid wurden nach einem Standard-Verfahren⁵⁶⁾ zum Carbinol umgesetzt. Nach Auflösen des rohen Alkohols in wenig warmem Eisessig und Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure wurde 9-Ethylidenfluoren (66) über Nacht der Kristallisation überlassen, anschließend abgenutscht und über Phosphorpentoxid und Kaliumhydroxid getrocknet.

Orange Nadeln; Schmp. 103 - 105 °C, (Lit. ¹³²⁾ 104 °C).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.17 (d; $\underline{J}$ = 7.5 Hz, -CH₃), 6.48 (q; $\underline{J}$ = 7.5 Hz, 1 Vinyl-H), 6.87 - 7.23 (m; 4 Aromaten-H), 7.23 - 7.72 (m; 4 Aromaten-H).

C₁₅H₁₂ (192.3) Ber C 93.71 H 6.29

Gef C 93.38 H 6.36

76.2 g (0.40 mol) 9-Ethylidenfluoren (66); 253 g (1.00 mol)

CHBr₃; 2.12 g (12.0 mmol) [Ph-CH₂-NEt₃][⊕]Cl[⊖]; 200 ml CH₂Cl₂; 160 ml 50 % NaOH; 48 h; Methode (c) mit Ether als Eluierungsmittel.

Fast farblose Kristalle. Schmp. 115 - 117 °C (aus Ether), Ausb. 59.8 g (41 %).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.52 (d; $\underline{J}$ = 6.5 Hz, -CH₃), 2.62 (q; $\underline{J}$ = 6.5 Hz, 1 H), 6.98 - 7.78 (m; 8 Aromaten-H).

IR (KBr): 3060, 3030, 2920 (w), 1477 (m), 1445 (s), 1375, 1340, 1275, 1190 (w), 1108, 1050 (m), 1025 (w), 938 (m), 865 (w), 802 (s), 782 (w), 765, 732 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 242 (4.3), 266 (4.0), 279 (4.1), 286 (4.1), 314 (3.1 Schulter), 328 nm (30 Schulter).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 285/84, M-Br), 284 (15), 283 (84), 204 (82), 203 (100), 202 (60), 201 (11), 200 (12), 189 (36), 187 (12), 102 (17), 101 (51), 89 (13), 88 (14)

C₁₆H₁₂Br₂ (364.1) Ber C 52.78 H 3.32

Gef C 52.78 H 3.32

8.2.1.7 7,7-Dibrom-dibenzo[a,c]norcaran (76)

34.6 g (200 mmol) Phenanthren; 126 g (500 mmol) CHBr_3 ; 1.36 g (6.00 mmol) $[\text{Ph-CH}_2\text{-N}^+\text{Et}_3]\text{Cl}^-$; 100 ml CH_2Cl_2 ; 80 ml 50 proz. NaOH; 20 h Methode (c).

Farblose lange Nadeln. 18.8 g (29 %) (Lit. ¹³³) 9.5 - 12.5 %). Schmp. 142 - 143 °C (aus CCl_4) (Lit. ¹³³) 125 - 126 °C).

$^1\text{H-NMR}$ -, MS- und IR-Spektrum stimmten im Gegensatz zum Schmelzpunkt mit Lit. ¹³³) überein.

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 220 (4.5), 257 (4.3), 287 (3.9), 310 nm (3.5, Schulter).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (350.1) Ber C 51.47 H 2.88

Gef C 51.38 H 2.95

8.2.2 Stereoselektive α -Alkylierung von 1-Lithio-1-brom-cyclopropanen

Kitatani und Mitarbeiter⁴⁷⁾ gaben eine Methode für die stereoselektive α -Alkylierung von 1-Lithio-1-bromcyclopropanen an, die leicht über geminale Dibromcyclopropane durch Halogenmetall-austausch bei - 95 °C in THF zugänglich und bei dieser Temperatur auch einigermaßen stabil sind. Diese Methode hatte jedoch zwei entscheidende Nachteile: Zum einen war sie bei den angeführten Beispielen nicht sehr selektiv und nur ein Isomeres konnte rein erhalten werden, das andere wies in der Regel 20 - 23 %, im Ausnahmefall von gt-Br bis zu 62 % Isomerenreinheit auf. Der zweite Nachteil war die Beschränkung auf Ansätze von 1 - 5 mmol. Bei größeren Ansätzen konnte gt-Br bei stark sinkender Ausbeute nur noch zu etwa 30 % isomerenrein erhalten werden.

Durch Modifizierung der Vorschrift gelang es, Ansätze bis 150 mmol problemlos durchzuführen. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Selektivität bei geeigneter Aromaten-Substitution auf über 90 % für jedes Isomer gesteigert werden kann. Das entscheidende Kriterium für diese Reaktionen bestand, wie mehrere Versuche

zeigten, darin, lokale Erwärmungen bei der n-Butyllithiumzugabe zu den 1,1-Dibromcyclopropanen zu vermeiden, ohne dabei die Zutropfzeit von etwa 2 s pro Tropfen zu verlängern. Bei einer n-BuLi-Temperatur von 22 °C waren auf diese Weise Maximalansätze von nur etwa 5 mmol realisierbar. Die Lösung dieses Problems bestand in der Kühlung von n-BuLi (Hexan) auf ≤ -75 °C und kräftigem Rühren während der Zugabe. Die Kühlung erfolgte kontinuierlich in einem feindosierbaren 100 ml Doppelwandtropftrichter (Norma) über einen Kryostaten. Beide Möglichkeiten der Umsetzung seien am Beispiel von 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (7a) ausführlich beschrieben.

8.2.2.1 r-1-Brom-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (8c-Br)

27.6 g (100 mmol) 7a in 100 ml THF wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit kühlbarem Tropftrichter, Serumkappe und Argonzuleitung auf -110 °C gekühlt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 66.0 ml (100 mmol) n-BuLi (Hexan), das auf - 75 °C gekühlt war, versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte durch die Serumkappe die Einspritzung von 20.0 ml (230 mmol) Methyljodid, wobei die dunkle Reaktionslösung sich sofort entfärbte. Nach Entfernung der Kühlung wurde auf Raumtemperatur gerührt, in Ether/Wasser aufgenommen und solange ausgeschüttelt, bis die organische Phase frei von THF war. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Abrotieren des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum über eine 12 cm Vigreuxkolonne destilliert. 19.0 g (90 %) farblose Flüssigkeit. Sdp. 44 - 45 °C/10⁻³ Torr. Laut ¹H-NMR-Spektrum, das mit Lit. ⁴⁷⁾ übereinstimmte, handelte es sich um isomerenreines 8c-Br.

C₁₂H₁₁Br (235.1) Ber 56.90 H 5.25

Gef 57.24 H 5.17

Reduktion von 8c-Br mit n-Butyllithium (Hexan) in THF, gefolgt von Protonierung ergab laut GC(P 4000, 2.5 m, 125 °C) bei einer Retentionszeit von 7.7 min > 98 % isomerenreines cis-1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11c).

8.2.2.2 r-1-Brom-1-methyl-c-2-phenylcyclopropan (8t-Br)

13.8 g (50.0 mmol) 7a, 50 ml HMPT, 100 ml THF und 24.0 ml (385 mmol) Methyljodid wurden im 250 ml Schlenkkolben mit kühlbarem Tropftrichter unter Argon auf - 95 °C gekühlt und anschließend unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 33.0 ml (50.0 mmol) n-BuLi (Hexan), das auf - 75 °C vorgekühlt war, versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt, 2 h weitergerührt und wie oben aufgearbeitet. Destillation im Hochvakuum über eine 12 cm Vigreux-Kolonne ergab in 79 % Ausb. eine farblose Flüssigkeit (Sdp. 44 °C/10⁻³ Torr), die laut ¹H-NMR zu 32 % aus 8t-Br und zu 68 % aus 8c-Br bestand. Dieses Isomerengemisch wurde bei 0.5 Torr an einer Drehbandkolonne bei 120 °C Ölbadtemperatur in die Komponenten aufgetrennt. Der Siedepunkt von reinem 8t-Br betrug 50 - 51 °C/0.5 Torr.

¹H-NMR (CCl₄) δ = 1.18 (dd; J = 10 und 7 Hz, 1H); 1.43 (t; J = 7 Hz, 1H), 1.86 (s; -CH₃); 1.89 (dd; J = 10 und 7 Hz, 1 Benzyl-H), 7.20 (s; 5 Aromaten-H).

C₁₂H₁₁Br (235.1) Ber C 56.90 H 5.25

Gef C 57.23 H 5.62

Reduktion von 8t-Br mit n-Butyllithium (Hexan) in THF, gefolgt von Protonierung ergab laut GC(PG4000, 2.5 m, 125 °C) > 98 % isomerenreines trans-1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11t) mit einer Retentionszeit von 8.6 min.

8.2.2.3 r-1-Brom-1-methyl-c-2-methyl-t-2-phenylcyclopropan (9c-Br)

Das Dibromid 7b wurde analog zu 8c-Br umgesetzt. Destillation im Hochvakuum über eine 12 cm Vigreux-Kolonne lieferte in 93 % Ausbeute eine farblose Flüssigkeit. Sdp. 47 - 50 °C/10⁻³ Torr. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß neben 9c-Br auch etwa 20 % 9t-Br entstanden war.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.43$ (s; cis- CH_3 an C-1 zu Phenyl $\approx 80\%$),
 1.95 (s; trans- CH_3 an C-1 zu Phenyl $\approx 20\%$).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 226/224 (1, M^+), 145 (100, M-Br)

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$ (225.1) Ber C 58.69 H 5.82

Gef C 58.48 H 5.86

Die Reduktion des Gemisches mit *n*-Butyllithium (Hexan) in THF, gefolgt von Protonierung ergab laut GC(SE-30, 1.5 m $T_s = 145^\circ\text{C}$). 78.5 % trans-1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12c) neben 21.5 % cis-1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12t).

8.2.2.4 r-1-Brom-1-methyl-t-2-methyl-c-2-phenylcyclopropan (9t-Br)

7b wurde analog zu 8t-Br umgesetzt und lieferte bei der Destillation über eine 12 cm Vigreux-Kolonne in 96 % Ausb. eine farblose Flüssigkeit. Sdp. $42 - 44^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben 9t-Br auch die Anwesenheit von ca. 25 % 9c-Br an.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.42$ (s; cis- CH_3 an C-1 zu Phenyl $\approx 25\%$),
 1.64 (s; $-\text{CH}_3$ an C-2), 1.94 (s; trans- CH_3 an C-1 zu Phenyl $\approx 75\%$).

MS (70eV): m/e (I_{rel}) = 226/224 (1, M^+), 145 (100 M-Br).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$ (225.1) Ber C 58.69 H 5.82

Gef C 59.12 H 5.73

Reduktion mit *n*-BuLi (Hexan) in THF, gefolgt von Protonierung und Analyse der Kohlenwasserstoffe durch GC (SE-30, 1.5 m, $T_s = 145^\circ\text{C}$) ergab 75.4 % cis-1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12t) neben 24.6 % vom trans-Isomeren 12c.

8.2.2.5 r-1-Brom-1-methyl-c-2-methyl-t-3-phenylcyclopropan (10ct-Br)

Die Umsetzung von Dibromid 7c analog zu 8c-Br führte nach Destillation über eine 15 cm Vigreuxkolonne in 68 % Ausb. zu einer farb-

losen Flüssigkeit. Sdp. $57^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr. Die Isomerenreinheit betrug laut $^1\text{H-NMR}$ ca. 90 % neben 10tt-Br.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.42$ (d; $J = 6.5$ Hz, H-C-CH_3), 1.47 (s; cis- CH_3 an C-1 zu Phenyl ≈ 90 %), 1.87 (s; trans- CH_3 an C-1 zu Phenyl ≈ 10 %), 2.25 (d; $J = 6.5$ Hz, 1 Benzyl-H) 7.18 (s; 5 Aromaten-H).

Aus diesem Gemisch konnte 10ct-Br durch präparative Gaschromatographie (2.5 % SE-30 auf Chromosorb G, $1.8 \text{ m} \times 1/8$ Zoll, $T_s = 130^{\circ}\text{C}$, $T_i = 200^{\circ}\text{C}$) isomerenrein erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (d; $J = 6.5$ Hz, H-C-CH_3), 1.42 (d; $J = 6.5$ Hz, H-C-CH_3), 1.47 (s; Br-C-CH_3), 2.25 (d; $J = 6.5$ Hz, 1 Benzyl-H), 7.18 (s; 5 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = $226/224$ ($0.4, \text{M}^+$), 145 ($100, \text{M-Br}$), 144 (48), 143 (19), 129 (100), 128 (68), 127 (18), 117 (20), 115 (26), 91 ($25, \text{C}_7\text{H}_7^+$).

IR (Film): $3080, 3060, 3030, 2960, 2920, 2860$ (s), 1600 (s), 1580 (w), $1495, 1445, 1380$ (s), 1250 (m), 1160 (s), 1115 (m), 1080 (s), $1030, 1050, 1000$ (m), $955, 910$ (w), $825, 800, 760$ (m), $735, 695 \text{ cm}^{-1}$ (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$ (225.13) Ber C 58.69 H 5.82
Gef C 58.68 H 6.03

Reduktion des Ausgangsgemisches mit n-Butyllithium (Hexan) in THF, gefolgt von Protonierung und Analyse der Kohlenwasserstoffe durch GC (SE-30, 1.5 m , $T_s = 145^{\circ}\text{C}$) ergab 91.3 % trans-1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan (13ct) neben 8.7 % des cis-Isomeren 13tt. Die Retentionszeiten betrugen 5.5 min für 13tt und 6.8 min für 13ct.

8.2.2.6 r-1-Brom-1-methyl-t-2-methyl-c-3-phenylcyclopropan (10tt-Br)

Die Umsetzung von 7c analog zu 8t-Br führte nach der Destillation über eine 12 cm Vigreux-Kolonne in 73 % Ausb. zu einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $53 - 55^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben 10tt-Br auch die Anwesenheit von ca.

40 % 10ct-Br an.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.47 (s; cis-CH₃ an C-1 zu Phenyl ≈ 40 %),
1.84 (s; trans-CH₃ an C-1 zu Phenyl ≈ 60 %)

C₁₁H₁₃Br (225.1) Ber C 58.69 H 5.82

Gef C 58.78 H 6.16

Die gaschromatische Abtrennung von 10tt-Br und die Destillation über eine Drehbandkolonne waren wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Isomeren nicht durchführbar. Mehrere Versuche ergaben ausschließlich 10ct-Br neben Zersetzungsprodukten.

Die Reduktion des Gemisches mit n-Butyllithium (Hexan) in THF, gefolgt von Protonierung und Analyse der Kohlenwasserstoffe durch GC (SE-30, 1.5 m, T_s = 145 °) ergab 62 % cis-1,2-Dimethyl-trans-3-phenylcyclopropan (13tt) neben 38 % 13ct.

8.2.2.7 r-1-Brom-1-methyl-t-2-(α)-naphthylcyclopropan (25c-Br)

1,1-Dibrom-2-(α)-naphthylcyclopropan (24) wurde analog zu 8c-Br umgesetzt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und vollständigem Entfernen von n-Butylbromid im Hochvakuum wurde der Rückstand aus Ether/Pentan (1 : 1) umkristallisiert. Farblose, derbe Kristalle in 46 % Ausb. mit ca. 95 % Isomerenreinheit. Schmp. 57 °C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (s; -CH₃, überdeckt teilweise ein Ring-H), 1.68 (dd; J = 9.5 und 6.0 Hz, 1H), 2.93 (dd; J = 9.5 und 6.0 Hz, 1 Benzyl-H), 6.87 - 7.85 (m; 6 Aromaten-H), 8.03 - 8.33 (m; β-Naphthyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 262/260 (13, M⁺), 181 (100, M-Br), 165 (38).

IR (KBr): 3060, 3040, 2970, 1592, 1430, 1395, 1380 (m), 799, 775 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lgε) = 226.5 (3.9), 266.5 (3.7, Schulter), 285.5 (2.9), 296.5 (3.8), 314 (2.8), 324 (2.0, Schulter).

C₁₄H₁₃Br (261.2) Ber C 64.38 H 5.02

Gef C 64.54 H 5.17

8.2.2.8 r-1-Brom-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan (25t-Br)

Dibromid 24 wurde analog zu 8t-Br umgesetzt. Nach Abrotieren vom Lösungsmittel und vollständiger Entfernung von n-Butylbromid wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln in 56 % Ausbeute, Schmp. 79 - 80 °C. Die Isomerenreinheit betrug im Gegensatz zum Phenylanalogon 8t-Br ca. 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.32 (dd; $\underline{J}$ = 9.5 und 6.0 Hz, 1H), 1.66 (t; $\underline{J}$ = 6 Hz, 1H), 2.05 (s; $-\text{CH}_3$), 2.25 (dd; $\underline{J}$ = 9.5 und 6.0 Hz, 1 Benzyl-H), 7.04 - 8.10 (m; 7 Aromaten-H).

Im Vergleich zum Isomeren 25c-Br fällt auf, daß das β -Naphthylproton nicht separat bei tieferem Feld erscheint.

MS (70 eV): m/e (Irel) = 262/260 (24, M^+), 181 (100, M-Br), 166 (24), 165 (30).

IR (KBr): 3060 (m), 2995, 2975 (w), 2960, 2915 (m), 2880, 2850 (w), 1595 (s), 1504, 1450 (m), 1399, 1380 (s), 1362 (m), 1257, 1176, 1165, 1107, 1090, 1040 (s), 1020, 865 (m), 794 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 220 (4.7, Schulter), 227 (4.9), 255 (3.3, Schulter), 265 (3.6, Schulter), 275 (3.8), 285 (3.9), 296 (3.7), 304 (3.2, Schulter), 314 (2.7, Schulter), 319 (2.7, Schulter), 324 (1.6, Schulter).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Br}$ (261.2) Ber C 64.38 H 5.02
Gef C 64.29 H 5.09

8.2.2.9 1-Brom-1,2-cis-dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (74c-Br)

18.3 g (50.0 mmol) Dibromid 21 in 100 ml THF und 80 ml Ether wurden unter Argon auf - 100 °C gekühlt und tropfenweise mit 33.3 ml (50.0 mmol) auf - 75 °C vorgekühltem n-BuLi versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte die Einspritzung von 6.0 ml (100 mmol) Methyljodid durch eine Serumkappe. Nach Entfernung der Kühlung wurde bis zur Entstehung einer klaren Lösung weitergerührt und dann wie üblich aufgearbeitet. Umkristal-

lisiert wurde aus niedrig siedendem Petrolether. 8.10 g (53 %) farblose, dicke Nadeln. Schmp. 93 - 94 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.10$ (d; $\underline{J} = 6.5$ Hz H-C-CH_3), 1.77 (s; Br-C-CH_3), 2.20 (q; $\underline{J} = 6.5$ Hz, $\underline{\text{H-C-CH}_3}$), 6.95 - 7.40 (m; 10 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 221 (41, M-Br), 220 (100), 209 (27), 205 (89), 204 (17), 203 (22), 202 (23), 191 (15), 189 (12), 178 (12), 165 (13), 143 (16), 122 (14).

IR (KBr): 2960, 1600 (w), 1495 (s), 1445, 1082, 773 (m), 750, 710, 700 (s), 640 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Br}$ (301.2) Ber C 67.79 H 5.69
Gef C 67.56 H 5.49

8.2.2.10 1-Brom-1,2-cis-dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclo-
propan ($\underline{69}\text{C-Br}$)

5.46 g (15.0 mmol) Dibromid 67 in 40 ml THF und 30 ml Ether wurden unter Argon auf - 100 °C gekühlt und tropfenweise mit 10.0 ml (15.0 mmol) auf - 75 °C vorgekühltem n-BuLi (Hexan) versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte durch eine Serumkappe die Einspritzung von 5.0 ml (80 mmol) Methyljodid. Nach Entfernung der Kühlung wurde bis zur Entstehung einer klaren Lösung weitergerührt und wie üblich aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan (1 : 1) im Tiefkühlfach wurden 3.50 g (80 %) farblose Kristalle erhalten, die sehr licht- und luftempfindlich waren und deshalb unter Argon im Tiefkühlfach aufbewahrt werden mußten. Schmp. 67 - 69 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.41$ (d; $\underline{J} = 6.5$ Hz, H-C-CH_3), 2.13 (s; Br-C-CH_3), 2.53 (q; $\underline{J} = 6.5$ Hz, $\underline{\text{H-C-CH}_3}$), 6.97 - 7.40 (m; 6-Aromaten-H), 7.40 - 7.88 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 220 (18), 219 (25, M-Br), 218 (54), 217 (20), 215 (15), 205 (19), 204 (22), 203 (100), 179 (13), 165 (26), 101 (25).

IR (KBr): 3055, 2960, 2930, 1610 (w), 1477, 1442 (s), 1372, 1308, 1222, 1195, 1148, 1107 (m), 1072, 1053 (s), 1031 (w), 798 (m), 779, 736, 726, 649 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (1g%) = 212.5 (4.6), 235 (4.3), 267 (4.1),
276 (4.2), 298 (3.7), 303 (3.6), 321 nm (2.9).

$C_{17}H_{15}Br$ (299.2) Ber C 68.24 H 5.05

Gef C 68.43 H 4.97

Eine Reinigung von 69c-Br an Florisil (Merck) ist nicht möglich, da der Ring quantitativ zu den Allylbromiden öffnet.

Bei Raumtemperatur zersetzte sich 69c-Br über Nacht zu einem braunen Feststoff, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle farblose Plättchen von 1,2-Dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclopropan (68) Schmp. 158 - 159 °C (Lit. ¹³⁵) 160 - 161 °C).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 2.09 (s; 6H), 6.83 - 7.42 (m; 6 Aromaten-H),
7.42 - 7.89 (m; 2para-Fluorenyl-H)

MS (70 eV): m/e (Irel) = 218 (67, M^+), 217 (19), 206 (17), 205 (41), 203 (100, $M-CH_3$), 202 (66), 201 (12), 200 (11), 191 (15), 189 (13), 178 (10), 165 (30), 101 (16), 17 (38).

IR (KBr): 3050, 3030, 2920 (m), 1900 (m, $\nu_{C=C}$ Cyclopropan),
1447 (m), 1431 (s), 1303, 1228, 1130 (m), 1120 (s), 1075 (m), 789, 745, 740 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (1g%) = 213 (4.4), 222 (4.6), 228 (3.6), 262 (4.2), 267 (4.2), 269 (4.2), 293 (4.0), 303.5 (4.1).

$C_{17}H_{14}$ (218.3) Ber C 93.54 H 6.46

Gef C 93.53 H 6.47

Dasselbe Cyclopropan wurde in quantitativer Ausb. erhalten, als das Dibromid 67 bei der Synthese von 69c-Br in reinem THF (ohne Beimengung von Ether) gelöst wurde.

8.2.2.11 1-Brom-1,2-trans-dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclopropan (69t-Br)

10.9 g (30.0 mmol) Dibromid 67, 10.0 ml (160 mmol) Methyljodid, 30 ml THF, 30 ml Ether und 30 ml HMPT wurden unter Argon auf - 95 °C gekühlt und tropfenweise mit 22.0 ml (33.0 mmol) n-Butyllithium (Hexan) versetzt. Nach Entfernung der Kühlung und Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde wie üblich aufgearbeitet

und aus Ether/Pentan (1 : 1) umkristallisiert. 7.1 g (79 %) farblose Kristalle. Schmp. 92 - 95 °C. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lag ein 1 : 1 Isomerengemisch mit 69c-Br vor.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.54 (d; J = 6.5 Hz, H-C-CH_3), 2.10 (s; Br-C-CH_3), 2.53 (q, J = 6.5 Hz, H-C-CH_3), 6.95 - 7.62 (m; 6 Aromaten-H), 7.62 - 7.88 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 219 (25, M-Br), 203 (15), 180 (79), 165 (20), 152 (19), 82 (94), 80 (100).

IR (KBr): 2912, 1480 (m), 1448 (s), 1376, 1200, 1110 (w), 1074 (m), 938 (w), 800 (m), 733 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 212 (4.6), 236 (4.3), 2665 (4.2), 276 (4.2), 283 (4.3), 300 (3.7), 303 (3.7), 321 (2.9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Br}$ (299.2) Ber C 68.24 H 5.05

Gef C 68.49 H 5.18

8.2.3 Stereoselektive Reduktionen von geminalen Dibromcyclopropanen

8.2.3.1 trans-1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (22t-Br)

5.50 g (5.00 mmol) 1,1-Dibrom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (21) wurden in 40 ml THF und 30 ml Ether gelöst, unter Argon auf - 100 °C gekühlt und unter kräftigem Rühren 9.4 ml (15.0 mmol) n-BuLi (Hexan) tropfenweise zugegeben, um lokale Erwärmungen zu vermeiden. 10 min nach beendeter Zugabe wurde mit Ethanol protoniert und nach üblicher Aufarbeitung aus Ether/Pentan (1 : 1) umkristallisiert. 3.45 g (75 %) farblose Kristalle in 100 % Isomerenreinheit, Schmp. 81 - 81.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.02 (d; J = 6 Hz, $-\text{CH}_3$), 2.00 (mc; >CH-CH_3), 3.38 (d; J_{trans} = 4.5 Hz $-\text{CH-Br}$), 7.57 (s; 10 Aromaten-H).

IR (KBr): 3075, 3045 (w), 3020 (m), 2970, 2960, 2920 (w), 1595 (m), 1490, 1440 (s), 1375, 1365 (w), 1200 (m), 1155 (w), 1072, 1036, 1020, 998 (m), 765, 742, 690 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 2.22 (4.2), 254 (2.7), 260 (2.8), 266 (2.7), 270 nm (2.5, Schulter)

C₁₆H₁₅Br (287.2) Ber C 66.91 H 5.26
Gef C 67.07 H 5.23

8.2.3.2 cis-1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (22c-Br)

36.6 g (100 mmol) Dibromid 21 wurden unter N₂ in Pentan/Ether (1 : 1) gelöst, mit 35.1 g (100 mmol) frisch destilliertem Triphenylzinnhydrid^{58,59} versetzt und 24 h bei Raumtemperatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) bestrahlt. Ausgefallenes Triphenylzinnchlorid wurde anschließend mit Ether in Lösung gebracht und das Reduktionsgemisch 3 mal mit je 100 ml gesättigter, wässriger Kaliumfluorid-Lösung 3 h gerührt. Abgeschiedenes Triphenylzinnfluorid vom Schmp. 350 - 355 °C (Lit. 134) 357 °C) wurde jeweils abfiltriert. Nun wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Zurück blieben 25.6 g (89 % eines hellgelben Öls, das dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge zu 59 % aus 22t-Br und zu 41 % aus dem gewünschten 22c-Br bestand. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch fraktionierte Kristallisation (im Kühltank) aus Ether/Pentan (1 : 1). 22c-Br wurde in Form dicker, leicht gelber Nadeln erhalten. Schmp. 61 - 63 °C. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.18 (d; J = 6 Hz, -CH₃), 1.80 (mc; >CH-CH₃), 3.65 (d; J_{cis} = 8 Hz, -CH-Br), 7.00 - 7.47 (m, 10 Aromaten-H, im wesentlichen 2 Singulets bei δ = 7.03 und 7.27). MS (70 eV): m/e (Irel) = 207 (100, M-Br), 178 (10), 165 (13), 129 (60), 105 (10), 91 (30). IR (KBr): 3080, 3055, 3030, 3000, 2960, 2925 (w), 1195 (m), 1575 (w), 1495, 1440 (s), 1258, 1070 (m), 1041, 1035 (w), 760, 740, 705, 695 cm⁻¹ (s). UV (Dioxan): λ_{max} (lgε) = 223 (4.1), 254 (2.7), 260 (2.7), 266 (2.7), 270 nm (2.5, Schulter). Sowohl 22c-Br als auch 22t-Br zersetzen sich bei Raumtemperatur und unter Lichtzutritt. Sie wurden deshalb im Kühltank in braunen Flaschen unter Argon aufbewahrt. Im übrigen ließen sich Zersetzungsprodukte sehr leicht durch Auflösen in Ether und Filtrieren über Florisil (Merck) entfernen.

8.2.3.3 exo-7-Brom-dibenzo[a,c]-norcaran (45 exo-Br)

10.5 g (30.0 mmol) 7,7-Dibrom-dibenzo-[a,c]-norcaran(76) in 150 ml Ether und 150 ml THF wurden unter Argon auf - 100 °C gekühlt und mit 22.0 ml (33.0 mmol) n-BuLi (Hexan), das im kühlbaren Tropftrichter über einen Kryostaten auf - 75 °C gebracht worden war, tropfenweise versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte die Protonierung der tannengrünen Lösung mit Methanol unter Entfärbung. Nach üblicher Aufarbeitung und vollständiger Entfernung von n-Butylbromid im Hochvakuum wurde aus CCl_4 umkristallisiert. 6.45 g (79 %) farblose Kristalle, die nur im Tiefkühlfach über längere Zeit stabil sind. Schmp. 111 - 112 °C (Lit. 133) 111 - 112 °C).

¹H-NMR-, MS- und IR-Spektrum stimmten mit Lit. 133) überein. Allerdings konnte dort, nach einer sehr umständlichen Methode nur ein endo/exo-Gemisch erhalten werden, das erst chromatographisch getrennt werden mußte.

UV (Dioxan): λ_{max} (lgε) = 220 (4.7), 225 (4.7), 244 (4.4), 251.5 (4.4), 279.5 (4.1, Schulter), 301.5 (3.9, Schulter), 314.5 nm (3.8).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}$ (271.2) Ber C 66.44 H 4.09
Gef C 66.60 H 4.21

8.2.3.4 endo-7-Brom-dibenzo-[a,c]-norcaran (45endo-Br)

Die Synthese erfolgte in Analogie zur exo-Verbindung. Als Lösungsmittel wurde jedoch 100 ml Ether und 200 ml THF verwendet. Nach Umkristallisieren aus CCl_4 wurde 45endo-Br in 53 % Ausb. in Form farbloser Kristalle erhalten. Schmp. 92 - 93 °C (Lit. 133) 104 - 105 °C). Sämtliche spektralen Daten stimmen mit den Angaben in Lit. 133) überein, so daß der dort angegebene Schmelzpunkt eindeutig zu hoch ist.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}$ (271.2) Ber C 66.44 H 4.09
Gef C 66.49 H 4.18

Eine Reihe weiterer Umsetzungen führte ohne erkennbaren Grund einmal zum endo-, das andere Mal zum exo-Produkt, die jedoch jeweils isomerenrein waren! Nur bei Konzentrationen > 0.1 molar an Dibromid 76 wurden Gemische aus ca. 73 % endo- und 27 % exo-Bromid erhalten.

8.3 Darstellung der Cyclopropylchloride und -iodide

Die Iod- und Chlorverbindungen lassen sich leicht aus den entsprechenden Bromiden durch Halogenmetall austausch mit Butyllithium in THF und anschließende Umsetzung mit Iod bzw. Tosylchlorid in Ether darstellen. Aufgrund der Instabilität tertiärer Cyclopropyllithiumverbindungen in THF wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen $\leq -80^{\circ}\text{C}$ gearbeitet. n-BuLi (Hexan) ist für den Halogenmetall austausch nicht geeignet, da entstandenes n-Butylbromid in Konkurrenz zum Halogenierungsreagens mit Cyclopropyllithiumverbindungen reagiert und Ausgangsbromid zurückbildet bzw. zu Wurtzprodukten führt. Die Auftrennung der Gemische ist dann wegen der Instabilität, besonders der Iodverbindungen, unmöglich. Das Mittel der Wahl stellt die Umsetzung der Bromide mit 2 Äquiv. t-BuLi (Pentan) bei -95°C in THF dar. Dabei reagiert das zweite Äquivalent t-BuLi mit dem durch Halogenmetall austausch entstandenen t-Butylbromid sehr schnell unter Bildung von Isobuten und Lithiumbromid und es werden von organischen Bromiden freie Anionlösungen erhalten,⁴⁸⁾ die sich in hohen Ausbeuten und ohne Nebenprodukte halogenieren lassen.

8.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

20.0 mmol Cyclopropylbromid in 40 ml THF wurden unter Argon auf -95°C gekühlt und tropfenweise mit 22.0 ml (40.0 mmol) t-BuLi (Pentan) versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte entweder Chlorierung der Anionlösung durch Zutropfen von 6.0 g (31 mmol) Tosylchlorid in 60 ml Ether oder Iodierung durch

Versetzen mit konzentrierter Iod/Ether-Lösung bis zur bleibenden Braunfärbung. Anschließend wurde die Kühlung entfernt, auf Raumtemperatur gerührt und wie folgt aufgearbeitet:

- a) Chloride: Nach Aufnahme in Ether und 3maligem Ausschütteln mit 2n Natronlauge wurde mit Wasser neutral gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abrotieren des Lösungsmittels entweder destilliert oder aus Ether/Pentan umkristallisiert.
- b) Iodide: Nach Aufnahme in Ether und Entfernen von überschüssigem Iod durch Thiosulfatlösung wurde mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat unter Zusatz von Natriumthiosulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde entweder im Hochvakuum destilliert oder aus Ether/Pentan umkristallisiert. In manchen Fällen empfahl sich auch Säulenchromatographie über Florisil (Merck) mit Pentan als Eluierungsmittel, Entfärben der Pentanlösung durch Schütteln mit festem Natriumthiosulfat und, nach dem Abrotieren des Lösungsmittels Trocknen im Hochvakuum. Die Iodide mußten in der Regel unter Argon im Kühlfach aufbewahrt werden, da sie sich bei Raumtemperatur und Lichtzutritt meist sehr schnell zersetzten.

8.3.2 r-1-Chlor-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (8c-Cl)

Farblose Flüssigkeit in 89 % Ausb., Sdp. 80 - 84 °C/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.94 - 1.64 (AB-Signal, Ring- CH_2), 1.30 (s; $-\text{CH}_3$), 2.60 (dd; J = 9.5 und 7.0 Hz, Benzyl-H), 7.11 (s; 5 Aromaten-H).

$^{12}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (190.7) Ber C 72.03 H 6.65

Gef C 72.16 H 6.68

8.3.3 r-1-Chlor-1-methyl-c-2-phenylcyclopropan (8t-Cl)

Farblose Flüssigkeit in 76 % Ausb., Sdp. 79 - 86 °C/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.94 - 1.64 (AB-Signal, Ring- CH_2), 1.68 (s; $-\text{CH}_3$), 2.03 (dd; $\underline{J}$ = 9.5 und 7.0 Hz, Benzyl-H), 7.10 (s; 5 Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (190.7) Ber C 72.03 H 6.65

Gef C 71.83 H 6.81

Die Umsetzung von 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan^{46b,136}) mit n-BuLi bei - 100 °C in THF und Methylierung des Carbenoids mit Methyliodid analog zu 8c-Br führte in 79 % Ausbeute zu einem Gemisch aus 61 % 8t-Cl und 39 % 8c-Cl, während bei der Umsetzung analog zu 8t-Br quantitativ das Dichlorid zurückgewonnen wurde, da n-BuLi in diesem Fall ausschließlich mit Methyliodid reagierte und kein Carbenoid bildete.

8.3.4 r-1-Iod-1-methyl-t-2-phenylcyclopropan (8c-I)

Fast farblose Flüssigkeit in 61 % Ausb., Sdp. 49 - 53 °C/ 10^{-3} Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): AB-Signal; (δ_A = 1.05, δ_B = 1.28 ppm, $\underline{J}_{AB}$ = 6.5 Hz), 1.53 (s; $-\text{CH}_3$), 2.74 (dd; $\underline{J}$ = 10.0 und 6.5 Hz, Benzyl-H), 7.13 (s; 5 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 258 (7, M^+), 131 (100, M-I), 129 (11), 91 (35, C_7H_7^+).

Hochauflösung: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{I}$: Ber 257.99043

Gef 257.991

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{I}$ (258.0) Ber C 46.54 H 4.30

Gef C 46.72 H 4.34

8.3.5 r-1-Iod-1-methyl-c-2-phenylcyclopropan (8t-I)

Leicht gelbe, ölige Flüssigkeit in 76 % Ausb., Sdp. 51 - 53 °C/
10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.04 (s; -CH₃), 2.73 (dd; J = 10 und 7 Hz, Benzyl-H), 7.13 (s; 5 Aromaten-H).

MS (70eV): m/e (Irel) = 258 (4, M⁺), 131 (100, M-I), 129 (17),
91 (41, C₇H₇⁺)

C₁₂H₁₁I (258.0) Ber C 46.54 H 4.30
Gef C 46.91 H 4.29

8.3.6 r-1-Chlor-1-methyl-t-2-(α)-naphthylcyclopropan (25c-Cl)

Farblose Flüssigkeit in 83 % Ausb., Sdp. 80 - 100 °C Ölbad/
10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15 (s; -CH₃), 1.58 (dd; J = 10 und 7 Hz, 1H), 2.83 (dd; J = 10 und 7 Hz, Benzyl-H), 6.89 - 7.92 (m; 6 Aromaten-H), 8.12 - 8.45 (m; β-Naphthyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 216 (27, M⁺), 181 (100, M-Cl), 166 (31),
165 (26), 152 (11), 89 (16).

C₁₄H₁₃Cl (216.7) Ber C 77.59 H 6.05
Gef C 77.33 H 6.12

8.3.7 r-1-Chlor-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan (25t-Cl)

Farblose Flüssigkeit in 73 % Ausb., Sdp. 80 - 100 °C Ölbad/
10⁻³ Torr. Im Kühlschrank bildeten sich feine Kristalle, Schmp.
67 - 68 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 - 1.77 (AB-Signal, Ring-CH₂), 1.93 (s; -CH₃), 2.48 (dd; J = 9.5 und 7.0 Hz, Benzyl-H), 7.13 - 8.23 (m; 7 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 216 (29, M⁺), 181 (100, M-Cl), 166 (32),
165 (40), 152 (10), 89 (16).

$C_{14}H_{13}Cl$ (216.7) Ber C 77.59 H 6.05

Gef C 77.98 H 6.03

8.3.8 r-1-Iod-1-methyl-t-2-(α)-naphthylcyclopropan (25c-I)

Nach Reinigung über Florisil (Merck) und Befreiung von Lösungsmittelresten, wurde das gegen Licht und Luft äußerst empfindliche Iodid in 42 % Ausb. in Form farbloser Kristalle erhalten. Schmp. 63 - 64 °C.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.12 - 181 (AB-Signal, Ring- $\underline{CH_2}$), 1.40 (s; $-CH_3$), 2.93 (dd; $\underline{J}$ = 9 und 7 Hz, 1 H), 6.90 - 7.87 (m; 6 Aromaten-H), 8.09 - 8.36 (m; β -Naphthyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 308 (12, M^+), 181 (100, M-I), 167 (39), 165 (65), 153 (33), 141 (14), 139 (7).

$C_{14}H_{13}I$ (308,2) Ber C 54.57 H 4.25

Gef C 54.99 H 4.42

8.3.9 r-1-Iod-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan (25t-I)

Nach der Reinigung wie bei 25c-I und Umkristallisierung aus Ether/Pentan (1:1) wurden derbe, leicht gelbbraune Kristalle in 36 % Ausb. erhalten, die äußerst empfindlich gegen Licht- und Luftzutritt waren. Schmp. 112 - 114 °C.

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.93 (dd; $\underline{J}$ = 9 und 6 Hz, Benzyl-H), 2.20 (s; $-CH_3$), 7.03 - 8.25 (m; 7 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 308 (14, M^+), 181 (100, M-I), 167 (44), 165 (62), 153 (33), 141 (14), 139 (9).

$C_{14}H_{13}I$ (308.2) Ber C 54.57 H 4.25

Gef C 55.26 H 4.41

8.3.10 1-Chlor-1,2-cis-dimethyl-3,3-spiro-fluorenylcyclo-
propan (69c-Cl)

9-Ethylidenfluoren (66) wurde analog zu Lit. 46b,136) mit Chloroform und Natronlauge unter Phasentransferkatalyse in 52 % Ausbeute zu 1,1-Dichlor-2-methyl-3,3-spiro-fluorenylcyclopropan (67-Cl₂) umgesetzt. Farblose Kristalle, Schmp. 111 - 112 °C aus Ether.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.52 (d; J = 6.5 Hz, -CH₃), 2.53 (q; J = 6.5 Hz, H-C-CH₃), 6.97 - 7.52 (m; 6 Aromaten-H), 7.52 - 7.87 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 276/274 (14, M⁺), 241 (31), 239 (100), 204 (31), 203 (37), 202 (28), 189 (19), 165 (11).

C₁₆H₁₂Cl₂ (275.2) Ber C 69.84 H 4.40

Gef C 69.76 H 4.49

8.30 g (30.0 mmol) Dichlorid in 80 ml THF und 60 ml Ether wurden unter Argon auf - 100 °C gekühlt und tropfenweise mit 20.0 ml (30.0 mmol) auf - 75 °C vorgekühltem n-BuLi (Hexan) versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte durch eine Serumkappe die Einspritzung von 5.0 ml (80 mmol) Methyliodid. Nach Entfernung der Kühlung wurde auf Raumtemperatur gerührt und wie üblich aufgearbeitet. 6.30 g (83 %) farblose Nadeln, Schmp. 91 - 93 °C aus Ether/Pentan (1 : 1).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.48 (d; J = 6.5 Hz, H-C-CH₃), 1.93 (s; Cl-C-CH₃), 2.39 (q; J = 6.5 Hz, H-C-CH₃), 6.83 - 7.47 (m; 6 Aromaten-H), 7.47 - 7.88 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 254 (25, M⁺), 219 (100, M-Cl), 204 (24), 203 (30), 202 (22), 165 (18), 101 (14).

C₁₇H₁₅Cl (254.8) Ber C 80.15 H 5.93

Gef C 80.26 H 6.01

8.4 Darstellung optisch aktiver Cyclopropylhalogenide

8.4.1 (+)-1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan (16-Cl)

1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäuremethylester (14a) wurde nach Vorschriften von Walborsky und Mitarbeiter ^{44,54}) in einer sechsstufigen Synthese hergestellt. Farblose Tafeln aus Methanol, Schmp. 93 - 94 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.98 und 2.68 (AB-Signal, J_{AB} = 6 Hz, Ring-CH₂), 3.40 (s; -OCH₃), 6.97 - 7.50 (m; 10 Aromaten-H).
C₁₇H₁₅ClO₂ (286.8) Ber C 71.20 H 5.27
Gef C 71.37 H 5.30

Verseifung von 14a lieferte in 79 % Ausbeute die Säure 14b, die aus wässrigem Methanol in Form farbloser, feiner Nadeln kristallisierte. Schmp. 175.5 - 177 °C (Lit. ⁵⁴) 172 - 173.5 °C).

¹H-NMR ([D₆]-DMSO): δ = 2.07 und 2.58 (AB-Signal, J_{AB} = 6.5 Hz, Ring-CH₂), 7.00 - 7.65 (m; 10 Aromaten-H).
C₁₆H₁₃ClO₂ (272.7) Ber C 70.46 H 4.80
Gef C 70.71 H 4.90

14b wurde nach einer Vorschrift von Schneider ³⁸⁾ mit Brucin bzw. Chinin in die optischen Antipoden aufgespalten.

(+)-14b (44 %), $[\alpha]_D^{23} = 79.9^\circ$ (c = 2.294, CHCl₃) (Lit. ⁵⁴) $[\alpha]_D = 76.6^\circ$

(-)-14b (38 %), $[\alpha]_D^{23} = -79.4^\circ$ (c = 1.031, CHCl₃) (Lit. ⁴⁴) $[\alpha]_D = -77.6 \pm 2.1^\circ$

Die optisch aktiven Säuren 14b sollten nach Lit. ⁵⁵⁾, die sich allerdings nur auf sehr kleine Mengen bezog, mit Phenyllithium in Ether zu 1-Benzoyl-1-chlor-2,2-diphenylcyclopropan (15) umgesetzt werden. Dabei stellte sich heraus, daß nur bei Ansätzen von weniger als 2 - 3 g 14b Ausb. an 15 von ca. 35 % erhalten werden konnten, während bei 20 - 30 g 14b im besten Fall 15 % Ausb. erzielt wurde.

Zu 41.8 g (153 mmol) (+)-14b in 2 l wasserfreiem Ether wurde unter N₂ bei 0 °C 400 ml einer 1.02 molaren Phenyllithiumlösung in Ether ¹³⁷⁾ während 20 min zugetropft. Nach 1 h Rühren

erfolgte Hydrolyse mit Eiswasser und übliche Aufarbeitung nach Waschen der schmutzigbraunen organischen Phase mit konz. Kochsalzlösung und Wasser. Das nach der Trocknung über Magnesiumsulfat und Abrotieren des Lösungsmittels erhaltene schwarzbraune Öl wurde in Ether/Pentan (2 : 1) aufgenommen und über Kieselgel-40 chromatographiert. Das resultierende mittelbraune Öl kristallisierte nach der Überschichtung mit Pentan im Verlauf von 3 - 5 Wochen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus mit Ether gesättigtem Methanol führte schließlich zu 7.70 g (15 %) farblosen Kristallen in Form durchsichtiger Stäbchen. Schmp. 119 - 120 °C, $[\alpha]_D^{23} = 79.4^\circ$ ($c = 1.066$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.90$ und 2.97 (AB-Signal, $J_{AB} = 6$ Hz, Ring- $-\text{CH}_2-$), $6.85 - 7.68$ (m; 13 Aromaten-H), $7.85 - 8.15$ (m; 2 ortho-Benzoyl-H).

IR (KBr): 3080, 3050, 3020 (w), 1670 (s; $c = o$), 1559 (m), 1580 (w), 1491, 1442 (s), 1320 (m), 1251 (s), 1170 (m), 1060, 1040 (w), 1005, 995 (m), 941, 801, 785 (w), 763, 741, 730 (m), 700, 690 cm^{-1} (m).

UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 224 (4.2), 251 (4.1), 327 nm (2.3 breite Schulter)

MS (70 eV): m/e (Irel) = 333 (5, M^+), 332 (19), 191 (19), 165 (18), 105 (100), 77 (51).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClO}$ (332.83) Ber C 79.39 H 5.15
Gef C 79.41 H 5.19

(+)-15 wurde einem Haller-Bauer-Abbau unterworfen.⁵⁵⁾ Dazu wurde Natriumamidsuspension in Toluol (Merck) unter N_2 vom Toluol befreit, mehrmals mit wasserfreiem Ether gewaschen und nach der Entfernung von Lösungsmittelsuren im Hochvakuum mit N_2 belüftet. 5.00 g (15.0 mmol) (+)-15 und 3.90 g (100 mmol) Natriumamid wurden unter N_2 und kräftigem Rühren 24 h in 200 ml wasserfreiem Benzol am Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde über eine Kieselgel-40-Säule mit Benzol/Pentan (1 : 1) als Elutionsmittel chromatographiert. Die schnelllaufende dunkle Fraktion bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 70 % aus 16-Cl und zu 30 % aus 2,2-Diphenylcyclopropen (17), während die zweite, fast farblose Fraktion aus 4.0 g (80 %) nicht umgesetztem (+)-15 bestand. Die

weitere Auftrennung der ersten Fraktion erfolgte durch PSC (Kieselgel PF₂₅₄₋₃₆₆ Merck) mit Benzol/Pentan (30 : 70) als Laufmittel. Dabei erwies sich die erste Bande ($R_F = 0.67$) als 17 und die zweite ($R_F = 0.51$) als 16-Cl.

Mikrodestillation im Hochvakuum ergab bei einer Badtemperatur von 70 - 75 °C farbloses, öliges 17.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 5.22$ (s; 2 Vinyl-H), 7.17 - 7.50 (m, 10 Aromaten-H, im wesentlichen Singulett bei 7.23 ppm).

Bei 90 - 100 °C Badtemperatur (10⁻³ Torr) gingen 140 mg (4.1 %) farbloses (+)-16-Cl über mit $[\alpha]_D^{23} = 163.4^\circ$ (c = 0.327, CHCl₃).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.67$ (d; $J = 6$ Hz, -CH₂), 3.63 (t; $J = 6$ Hz Cl-C-H), 7.05 - 7.47 (m; 10 Aromaten-H, im wesentlichen zwei Singuletts bei 7.10 und 7.18 ppm).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 218 (4.1), 243 (3.0), 256 (3.0), 2.63 (2.9), 272 nm (2.7).

C₁₅H₁₃Cl (228.7) Ber C 78.80 H 5.73

Gef C 79.10 H 5.79

Die Gesamtausbeute an 16-Cl über 10 Stufen betrug 0.2 % (!).

8.4.2 Versuchte Darstellung von (+)-1-Brom-2,2-diphenylcyclopropan (16-Br)

1-Brom-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäuremethylester (18a) wurde nach einer Vorschrift von Walborsky und Mitarbeitern^{54,61} in einer sechsstufigen Synthese in 83 % Ausbeute in Form farbloser Nadeln aus Methanol hergestellt. Schmp. 105 - 106 °C (Lit. ⁶¹) 105 - 107 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.02$ und 2.75 (AB-Signal, $J_{AB} = 6.5$ Hz, Ring-CH₂), 3.37 (s; -OCH₃), 7.00 - 7.58 (m; 10 Aromaten-H).

C₁₇H₁₅BrO₂ (331.2) Ber C 61.65 H 4.57

Gef C 61.59 H 4.51

Die Verseifung von 18a führte in 85 % Ausb. zu der Säure 18b, die aus wässrigem Methanol in Form farbloser Nadeln kristallisierte. Schmp. 184 - 185 °C (Lit. ⁶¹) 185 - 188 °C).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 2.05$ und 2.73 (AB-Signal; $\text{J}_{\text{AB}} = 6.5$ Hz, Ring- CH_2), $7.00 - 7.67$ (m; 10 Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (317.2) Ber C 60.59 H 4.13

Gef C 60.75 H 4.07

Die Racematspaltung von 18b erfolgte analog zu 14b mit Brucin und Chinin. Dabei ergab Brucinsalz mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 40.4^\circ$ ($c = 1.019$, CHCl_3).

(+)-18b mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 112.9^\circ$ ($c = 1.587$, CHCl_3) (Lit. ⁶¹) $[\alpha]_{\text{D}} = 112.2 \pm 2.5^\circ$.

Schmp. $190 - 191^\circ\text{C}$ aus wässrigem Methanol (Lit. ⁶¹) $185 - 188^\circ\text{C}$, Lit. ³⁸) $190 - 191^\circ\text{C}$, Lit. ⁵⁵) $190 - 191^\circ\text{C}$).

Chininsalz mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -58^\circ$ ($c = 1.062$, CHCl_3) führte zu

(-)-18b mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -116^\circ$ ($c = 0.691$, CHCl_3) (Lit. ³⁸) -115.5° , Lit. ⁶¹) $-109 \pm 2.5^\circ$.

Schmp. $190 - 191^\circ\text{C}$ aus wässrigem Methanol (Lit. ³⁸) $189 - 191^\circ\text{C}$, Lit. ⁶¹) $185 - 186^\circ\text{C}$).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmten mit racemischem 18b überein.

Die Umsetzung von (+)-18b mit Phenyllithium in Ether analog zu (+)-14b führte nicht zu dem gewünschten Benzoylderivat, da der Halogenmetallaustausch mit Brom selbst in Ether zu schnell war. Es konnten zwei Produkte isoliert werden:

Racemische (!) 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure (19) wurde nach dem Aufarbeiten durch Ansäuern der wässrigen Phase mit konz. Salzsäure ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Würfel vom Schmp. $172 - 174^\circ\text{C}$ (16 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABX-Signal ($\delta_{\text{A}} = 1.61$, $\delta_{\text{B}} = 2.08$, $\delta_{\text{X}} = 2.47$ ppm, $\text{J}_{\text{AB}} = 4.5$ Hz, $\text{J}_{\text{AX}} = 8.0$ Hz, $\text{J}_{\text{BX}} = 6.0$ Hz), $7.00 - 7.40$ (m; 10 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 238 (31, M^+), 193 (100), 192 (54), 191 (17), 178 (26), 165 (27), 115 (54), 91 (66),

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238.3) Ber C 80.65 H 5.92

Gef C 80.73 H 5.98

Die organische Phase enthielt racemisches (!) 1-Benzoyl-2,2-diphenylcyclopropan (20), das in 79 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle aus Methanol erhalten wurde. Schmp. $135 - 136^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): ABX-Signal ($\delta_A = 1.61$, $\delta_B = 2.49$, $\delta_X = 3.29$ ppm, $\underline{J}_{AB} = 4.5$ Hz, $\underline{J}_{AX} = 8.0$ Hz, $\underline{J}_{BX} = 6.0$ Hz) 7.00 - 7.43 (m; 10 Aromaten-H), 7.43 - 7.62 (m; 4 Benzoyl-H), 7.78 - 8.03 (m; 2ortho-Benzoyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 298 (23, M^+), 193 (38), 192 (16), 165 (12), 115 (26), 105 (100), 91 (13), 77 (30).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ (298.4) Ber C 88.56 H 6.08

Gef C 88.53 H 6.11

8.4.3 (+)-1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan (2-Cl)

Optisch aktive 1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropylcarbonsäure ((+)-14b) wurde nach Lit. ⁵⁴⁾ über drei Stufen in (+)-2-Cl überführt. Farblose, kurze Nadeln. Schmp. 66 - 67 °C aus Methanol (Lit. ⁵⁴⁾ 66.5 - 67.5 °C, Lit. ³⁸⁾ 66.5 - 67 °C). $[\alpha]_D^{23} = 64.3^\circ$ (c = 1.968, CHCl_3) (Lit. ⁵⁴⁾ 61.1 °, Lit. ³⁸⁾ 64,2 °).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): AB-Signal ($\delta_A = 1.58$, $\delta_B = 1.62$ ppm, $\underline{J}_{AB} = 6$ Hz), 1.60 (s; $-\text{CH}_3$), 6.85 - 7.48 (m; 10 Aromaten-H).

8.4.4 (+)- und (-)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Br)

Optisch aktive 1-Brom-2,2-diphenylcyclopropancarbonsäure (18b) wurden nach Lit. ⁶¹⁾ über drei Stufen zu 2-Br umgesetzt.

(+)-2-Br: farblose Nadeln, Schmp. 81 - 82 °C aus Methanol (Lit. ⁶¹⁾ 81 - 82 °C, Lit. ³⁸⁾ 81 - 82 °C), $[\alpha]_D^{23} = 110.5^\circ$ (c = 2.931, CHCl_3) (Lit. ⁶¹⁾ 111.6 $\pm$ 0.9 °, Lit. ³⁸⁾ 111.0 °).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): AB-Signal ($\delta_A = 1.63$; $\delta_B = 1.90$ ppm, $\underline{J}_{AB} = 6$ Hz), 1.71 (s; $-\text{CH}_3$), 6.81 - 7.45 (m; 10 Aromaten-H).

(-)-2-Br: Farblose Nadeln, Schmp. 81 - 82 °C aus Methanol,

$[\alpha]_D^{23} = -105.5^\circ$, (c = 2.396, CHCl_3) (94.5 % optisch rein).

8.4.5 (-)-1-Iod-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-I)

2.90 g (10.0 mmol) (-)-2-Br ($[\alpha]_D^{23} = -105.5^\circ$, 94.5 % optisch rein) wurde unter Argon in 20 ml THF gelöst, auf -80°C gekühlt und langsam mit 13.3 ml (20.0 mmol) t-BuLi (Pentan) versetzt. 30 min nach beendeter Zugabe wurde bis zur bleibenden Braunfärbung eine gesättigte Lösung von Iod in Ether zugetropft. Nach üblicher Aufarbeitung und Entfernung von überschüssigem Iod durch Thiosulfat wurde das sehr stabile Iodid aus Methanol umkristallisiert. 3.13 g (94 %) farblose, lange Nadeln (Lit.⁵⁴⁾ 41 %, Lit.³⁸⁾ 49 %). Schmp. 118 - 119 $^\circ\text{C}$ (Lit.⁵⁴⁾ 117 - 119 $^\circ\text{C}$, Lit.³⁸⁾ 115 - 117 $^\circ\text{C}$), $[\alpha]_D^{23} = -162.2^\circ$ ($c = 1.992$, CHCl_3) (Lit.⁵⁴⁾ $-171.6 \pm 2.2^\circ$, Lit.³⁸⁾ -161.7°).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): AB-Signal ($\delta_A = 1.62$, $\delta_B = 1.87$, $J_{AB} = 6 \text{ Hz}$), 1.90 (s; $-\text{CH}_3$), 6.90 - 7.44 (m; 10 Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{I}$ (334.2) Ber C 57.50 H 4.52

Gef C 57.45 H 4.71

(-)-2-I wies wie das Ausgangsbromid eine optische Reinheit von 94.5 % auf. Die gegenüber Lit.⁵⁴⁾ und Lit.³⁸⁾ verdoppelte Ausb. ist auf die Verwendung von t-BuLi zurückzuführen (vgl. 2.1.2 und 8.3).

8.4.6 (+)-1-Chlor-1-methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (27-Cl)

Dieses in der Literatur bisher nicht beschriebene Chlorid konnte im wesentlichen in Analogie zu Lit.²⁶⁾ hergestellt werden. Die Racematspaltung von 1-Chlor-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan-carbonsäure erfolgte mit Cinchonin in Essigester, wobei das Salz des (+)-Antipoden solange aus Methanol/Essigester umkristallisiert wurde, bis sich ein konstanter Drehwert von $[\alpha]_D^{23} = 141.3^\circ$ ($c = 1.174$, Aceton) eingestellt hatte. Hydrolyse des Cinchoninsalzes mit konz. Salzsäure führte zu (+)-1-Chlor-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan-carbonsäure mit $[\alpha]_D^{23} = 184.1^\circ$

($c = 0.942$, Aceton), die mit Diazomethan in Ether zum Methyl-
ester umgesetzt wurde. $[\alpha]_D^{23} = 131.0^\circ$ ($c = 0.978$, Aceton). Re-
duktion des Esters mit Lithiumaluminiumhydrid, Überführung des
Alkohols ins Mesylat und erneute Lithiumalanat-Reduktion ergab
schließlich in 31 % Ausb. (+)-27-Cl, das in Form farbloser,
kurzer Nadeln aus Methanol kristallisierte. Schmp. $85 - 86^\circ\text{C}$,
 $[\alpha]_D^{23} = 19.6^\circ$ ($c = 2.218$, Aceton).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): AB-Signal ($\delta_A = 1.93$, $\delta_B = 2.16$ ppm, $J_{AB} = 6.5$ Hz),
1.93 (s; $-\text{CH}_3$), 6.88 - 7.50 (m; 6 Aromaten-H), 7.56 - 7.81
(m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 240 (19, M^+), 205 (100, M-Cl), 203 (15),
202 (12), 189 (10), 165 (16).

IR (KBr): 3060, 3010, 2930 (w), 1470, 1445 (s), 1380, 1335 (w),
1220, 1210 (m), 1140, 1110 (s), 1075 (m), 890 (w), 810,
752, 740, 728 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 212.5 (4.7), 272 (4.2), 281 (4.1)
und 292 (3.9) Schultern, 303 (3.6).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}$ (240.7) Ber C 79.83 H 5.44
Gef C 80.03 H 5.39

8.4.7 (+)-und (-)-1-Brom-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclo- propan (27-Br)

1-Brom-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan-carbonsäuremethylester
(77a) wurde nach Lit. ²⁶⁾ aus 9-Diazofluoren und 1-Bromacryl-
säuremethylester in 66 % Ausb. (Lit. ²⁶⁾ 87 %) hergestellt.
Farblose, lange Nadeln, Schmp. $143 - 144^\circ\text{C}$ aus Methanol (Lit. ²⁶⁾
 $136 - 138^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.22$, $\delta_B = 2.88$, $J_{AB} = 7.5$ Hz),
3.53 (s; $-\text{OCH}_3$), 6.80 - 7.43 (m; 6-Aromaten-H), 7.53 -
7.83 (m; 2para-Fluorenyl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (329.2) Ber C 62.03 H 3.98
Gef C 62.22 H 3.89

Die Verseifung von 77a mit methanolischer, wässriger Kalium-
hydroxid-Lösung unter Zusatz von Dioxan zeigte einen inter-

essanten Temperatureffekt: Bei Temperaturen $\leq 90^\circ\text{C}$ verlief die Reaktion wie erwartet und 1-Brom-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan-carbonsäure (77b) konnte aus wässrigem Methanol in 46 % Ausb. (Lit. ²⁶) 59 %) in Form feiner, farbloser Nadeln isoliert werden. Schmp. 161 - 161.5 $^\circ\text{C}$ (Lit. ²⁶) 161 $^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): AB-Signal ($\delta_{\text{A}} = 2.52$, $\delta_{\text{B}} = 2.87$ ppm, $\underline{J}_{\text{AB}} = 7.5$ Hz), 7.00 - 7.58 (m; 6 Aromaten-H), 7.75 - 8.08 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (315.2) Ber C 60.97 H 3.52
Gef C 60.97 H 3.56

Bei der Verseifung auf dem Dampfbad ($T > 90^\circ\text{C}$) wurde jedoch nach der Extraktion von nicht umgesetztem Ester beim Ansäuern ein Öl erhalten, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein starkes Vinylsignal aufwies. Aufnahme des Öls in wenig 2n Natriumhydroxid und Extraktion mit Ether führte zum Natriumsalz der Säure, das in Form seidiger Flocken ausfiel. Nach dem Absaugen wurde in wenig Wasser gelöst, mit 2n Salzsäure ausgefällt und aus wässrigem Methanol umkristallisiert. Farblose, große Prismen in 73 % Ausbeute. Schmp. 140 - 141 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Aceton, $\delta = 2.68$ (s; $-\text{OCH}_3$), AB-Signal ($\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{B}} = 6.47$ ppm, $\underline{J}_{\text{AB}} = \text{OHZ}$), 7.15 - 7.47 (m; 6 Aromaten-H), 7.58 - 7.83 (m; 2para-Fluorenyl-H), 8.93 (OH).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 266 (100, M^+), 236 (11), 235 (64), 221 (15), 190 (20), 189 (31), 181 (45), 180 (20), 165 (94), 152 (12).

IR (KBr): 3420 (m, OH), 3060, 3035, 2990, 2940, 2925, 2890, 2820, 2700, 2600 (w), 1690 (s), 1605, 1445, 1432, 1419, 1315, 1282, 1188, 1100 (m), 1090, 943, 915 (s), 765 (m), 760, 755, 730 (s), 665 (m), 655 cm^{-1} (w).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 221 (4.1) Schulter, 229 (4.1), 237 (4.4), 270 (4.1) Schulter, 275 (4.2), 286 (4.0) Schulter, 308 nm (3.6).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (266.3) Ber C 76.68 H 5.30
Gef C 76.55 H 5.42

Da wegen der fehlenden Aufspaltung des Vinylsignals keine eindeutige Aussage über die Struktur der Säure 78a gemacht werden

konnte, wurde ein kleiner Teil mit Diazomethan in THF in quantitativer Ausbeute zu 78b verestert. Aus Methanol umkristallisiertes Material ließ sich nicht vom Lösungsmittel befreien, daher wurde der Ester im Hochvakuum bei 50 °C zu farblosen Nadeln sublimiert. Schmp. 49 - 51 °C.

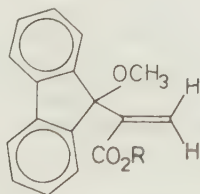
¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.64 (s; 3H, Ether-O-CH₃), 3.20 (s; 3H, CO₂CH₃), AB-Signal (δ_A = 6.38, δ_B = 6.46 ppm, J_{AB} = 1.8 Hz), 6.95 - 7.38 (m; 6 Aromaten-H), 7.38 - 7.72 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 280 (48, M⁺), 249 (41), 221 (26), 217 (6), 205 (7), 195 (100), 189 (30), 180 (36), 165 (7), 152 (12), 94.5 (7).

IR (KBr): 3060, 3015, 2990, 2945, 2925, 2820 (w), 1730 (s), 1617 (w), 1450, 1317, 1290, 1283 (m), 1227, 1212, 1190 (w), 1152 (m), 1087 (s), 920 (w), 765 (m), 735 cm⁻¹ (s).

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber C 77.12 H 5.75
Gef C 77.00 H 5.54

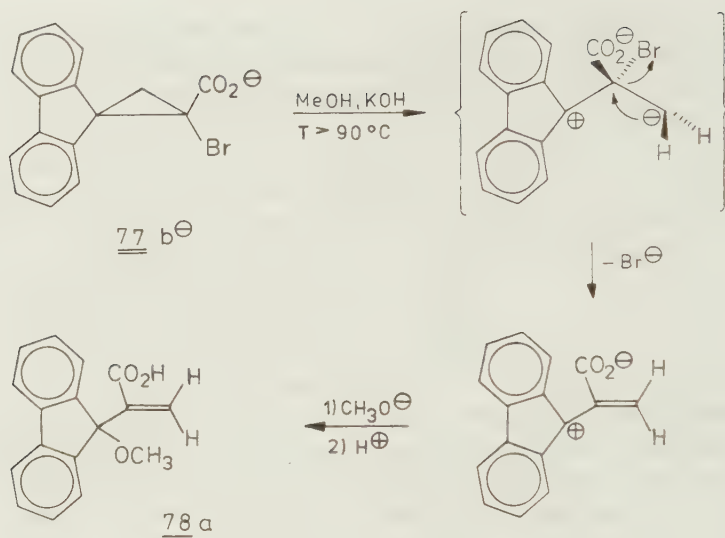
Aufgrund der geringfügigen Aufspaltung des AB-Systems von 1.8 Hz konnte die Struktur des Esters 78b und damit auch der Säure 78a eindeutig geklärt werden. Es handelt sich um 1-(9-Fluorenyl-9-methoxy-)-arcrylsäure (78a) bzw. den Methylester (78b).



78 a: R=H

b: R=CH₃

Cram und Yankee²³⁸⁾ beschrieben ähnliche Ringöffnungen bei der Solvolyse von 1-Cyan-2,2-diphenyl- und 1,1-Dicyan-2-methylcyclopropan und fanden Anhaltspunkte für das Auftreten zwitterionischer Zwischenstufen. Die Ringöffnung von 1-Brom-2,2-spirofluorenylcyclopropan-carbonsäure (77b) könnte folgendermaßen ablaufen:



Da der Methylester 77a bei $T \leq 90^{\circ}\text{C}$ ausschließlich verseift wird, ist die ringöffnende Spezies sicherlich nicht der Ester 77a, sondern das Anion 77b[⊖].

Die Racematspaltung von 77b erfolgte mit Cinchonin in Essigester. Dabei wurde solange aus Essigester/Ethanol (2 : 1) umkristallisiert, bis das Cinchoninsalz einen Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 91.9^{\circ}$ ($c = 1.382$, CHCl_3) aufwies. Dies ergab nach der Hydrolyse (+)-77b mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 142.2^{\circ}$ ($c = 1.566$, Aceton) (Lit. ²⁶⁾ $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 141.5 \pm 1.7^{\circ}$).

(-)-77b wurde aus der Mutterlauge gewonnen. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -139.6^{\circ}$ ($c = 1.372$, Aceton).

Die Überführung von (+)-77b in (+)-27-Br erfolgte nach Lit. ²⁶⁾ und führte in 76 % Ausb. zu farblosen Nadeln. Schmp. $92 - 93^{\circ}\text{C}$ aus Methanol (Lit. ²⁶⁾ $93.5 - 94^{\circ}\text{C}$).

$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 28.4$ ($c = 1.662$, Aceton) (Lit. ²⁶⁾ $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 27.5 \pm 1.3^{\circ}$

¹H-NMR (CCl_4): AB-Signal ($\delta_{\text{A}} = 2.03$, $\delta_{\text{B}} = 2.28$, $J_{\text{AB}} = 6.5 \text{ Hz}$), 2.13 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 6.88 - 7.47 (m; 6 Aromaten-H), 7.47 -

7.78 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 286/284 (5, M⁺), 205 (100), 204 (5),
203 (12), 165 (15), 101 (11).

IR (KBr): 3060, 3040, 2990, 2930 (w), 1475 (m), 1445, 1422 (s),
1380 (w), 1215, 1200 (m), 1135, 1108 (s), 1070 (m), 1050,
1040, 1015 (w), 800 (s), 775 (w), 740, 730 (s), 718 cm⁻¹ (m).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (lgε) = 212 (4.6), 236.5 (4.3), 275 (4.2),
303.5 nm (3.5).

C₁₆H₁₃Br (285.2) Ber C 67.39 H 4.59

Gef C 67.62 H 4.67

Aus (-)-77b wurde (-)-27-Br mit $[\alpha]_D^{23} = -22.5^\circ$ (c = 1.762, Aceton) gewonnen. Es wies wie die Säure 79.2 % optische Reinheit auf. Schmp. 102 - 103 °C aus Methanol.

C₁₆H₁₃Br (285.2) Ber C 67.39 H 4.59

Gef C 67.24 H 4.67

8.4.8 (+)-1-Iod-1-methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (27-I)

(+)-27-I wurde analog zu 2-I aus (+)-27-Br in 39 % Ausbeute hergestellt. Hellgelbe sehr licht- und luftempfindliche Kristalle. Schmp. 82 - 84 °C aus Ether/Pentan (1 : 1). $[\alpha]_D^{23} = 13.0^\circ$ und $[\alpha]_{436}^{23} = 55.7^\circ$ (c = 1.055, Aceton).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.32 (s; 3H, CH₃), 6.67 - 7.28 (m; 6 Aromaten-H), 7.28 - 7.67 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 332 (17, M⁺), 206 (70), 205 (100, M-I),
191 (52), 165 (27), 57 (18), 56 (18).

IR (KBr): 3060, 3035, 3020, 2985, 2960, 2920 (w), 1480 (m),
1445 (s), 1378, 1202 (w), 1130, 1105, 1070 (m), 1052,
1010, 935, 880 (w), 800 (m), 780 (w), 732 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (lgε) = 215 (4.6), 258 (4.1), 269 (4.1, Schulter),
278 (4.2), 300 (3.9, Schulter), 320 nm (3.3).

C₁₆H₁₃I (332.2) Ber C 57.85 H 3.94

Gef C 57.39 H 3.74

8.4.9 (+)-1-Brom-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan
(25t-Br)

α -Naphthaldehyd wurde nach einer Vorschrift von Kikkoji¹³⁹⁾ hergestellt. Durch veränderte Versuchsbedingungen gelang es, die Ausbeute wesentlich zu erhöhen.

In einem 4 l Dreihalskolben wurden 48.6 g (2.00 mol) Magnesiumspäne mit 200 ml Ether bedeckt und 20.0 ml (140 mmol) 1-Bromnaphthalin zugefügt. Nach dem Anspringen der Reaktion erfolgte die Zugabe von 265 ml (1.86 mol) 1-Bromnaphthalin in 1 l Ether im Laufe von 3 h. Anschließend wurde 30 min unter Rückfluß gekocht und das Grignard-Reagens durch Zugabe von 1 l wasserfreiem Benzol gelöst.¹⁴⁰⁾

Zu der abgekühlten Lösung wurde während 30 min 333 ml (2.00 mol) frisch destillierter Orthoameisensäuremethylester getropft und anschließend 1.5 h am Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung mit konz. Salzsäure und Ausschütteln mit Ether ergab nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abrotieren des Lösungsmittels einen braunen sirupösen Rückstand, der mit 1 l 30 proz. Schwefelsäure 1.5 h erhitzt wurde (Ölbad 125 °C). Nach üblicher Aufarbeitung erfolgte die Destillation des α -Naphthaldehyds im Hochvakuum. 248 g (79 %) (Lit. ¹³⁹⁾ 46 %), schwachgelbe Flüssigkeit, Sdp. 105 - 115 °C/10⁻² Torr (Lit. ¹⁴¹⁾ 105 - 107 °C/0.2 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.12 - 7.87 (m; 6 Aromaten-H), 8.94 - 9.28 (m; β -Naphthyl-H), 10.10 (s; -CHO).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem in Lit. ¹⁴²⁾ beschriebenen überein.

MS (70 eV): m/e (Irel) = 156 (100, M⁺), 155 (57), 128 (53), 127 (60), metastabiler Peak bei 105 = 128²/156.

247 g (1.58 mol) α -Naphthaldehyd wurde nun zu 103 g (0.79 mol) Hydrazinsulfat in 770 ml Wasser und 100 ml konz. Ammoniak im 2 l Erlenmeyer-Kolben getropft und anschließend 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die gelben Kristalle des α -Naphthalaldazins abgenutscht und über P₂O₅ getrocknet. Schmp. 154 - 156 °C aus Ether (Lit. ¹⁴³⁾ 155 - 156 °C).

Die Hydrazinolyse des Azins¹⁴⁴⁾ erfolgte in einem 500 ml Erlenmeyer-Kolben durch Auflösen in 132 g (2.20 mol) 85 proz. Hydrazinhydrat in der Siedehitze. Nach 30 min Kochen schied sich beim Erkalten α -Naphthaldehydrazon als kompakte Kristallmasse ab, die nach Dekantieren der überstehenden wässrigen Hydrazinlösung über P_2O_5 getrocknet wurde. Ein Teil des Hydrazons (Roh-Schmp. 83 - 91 °C) ergab nach Umkristallisierung aus Ethanol farblose Kristalle. Schmp. 91 °C (Lit. ¹⁴⁵⁾ 91 °C). Die Gesamtausbeute über zwei Stufen betrug 269 g (100 %).

Die Dehydratisierung des Hydrazons zu α -Naphthyldiazomethan mit gelbem Quecksilberoxid in Petrolether erfolgte nach Literaturvorschriften für Phenyldiazomethan.^{146,147)} Dazu wurde die tiefrote α -Naphthyldiazomethan/Petrolether-Lösung (~ 1.5 mol) am Rotationsverdampfer auf 800 ml eingeengt und, da das Diazomethan sich bereits bei Raumtemperatur zersetzt,¹⁴⁸⁾ sofort mit α -Bromacrylsäuremethylester umgesetzt. Die Synthese dieses sehr instabilen Bromacrylesters erfolgte durch Bromierung von Acrylsäure (ohne Lösungsmittel) zu 2,3-Dibrompropionsäuremethylester¹⁴⁹⁾ und anschließende Dehydrobromierung durch Destillation mit einer äquimolaren Menge frisch destillierten Chinolins.¹⁵⁰⁾ Farblose Flüssigkeit in 89 % Ausbeute. Sdp. 48 °C/12 Torr (Lit. ¹⁵⁰⁾ 72.5 - 74 °C/78 Torr). Für die Umsetzung mit α -Naphthyldiazomethan wurde der Bromacrylester (283 g, 1.70 mol) in einen mit 1 l Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer versehenen 4 l Dreihalskolben, der in einem auf 90 °C aufgeheizten Ölbad stand, gegeben und sofort die α -Naphthyldiazomethan-Lösung eingetropft. Dabei verschwand die Rotfärbung augenblicklich unter N_2 -Entwicklung. Nach 45 min war die Zugabe beendet, und Petrolether sowie überschüssiger Bromacrylester wurden abrotiert. Beim Aufkochen des Rückstandes in 1.5 l Methanol fiel gelber, polymerer Ester aus, von dem heiß abfiltriert wurde. Umkristallisieren aus Methanol lieferte 1-Brom-trans-2-(α)-naphthylcyclopropan-carbonsäuremethylester (37a) in Form farbloser Kristalle. Schmp. 107 - 108 °C.

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.82 - 2.44 (AB-Teil des ABX-Signals, 2H, Ring- CH_2), 3.16 - 3.47 (1H, X-Teil des ABX-Signals), 3.86 (s; 3H, $-CO_2CH_3$), 7.13 - 8.09 (m; 7 Aromaten-H).

IR (KBr): 3040, 2960 (w), 1715 (s, $\nu_{C=O}$), 1430 (m), 1275 (s, ν_{C-O}), 1250, 1200, 1130, 1100, 1062, 799 (m), 772 (s), 751, 724 cm^{-1} (m).

UV (Dioxan): λ_{max} (1g%) = 227 (4.9), 255 (3.3) und 265 (3.6) Schultern, 285 (3.9), 296 (3.8), 314 (2.8), 318 (2.3) und 324 nm (1.7) Schultern.

MS (70 eV): m/e (Irel) = 306/304 (41, M^+), 225 (42, M-Br), 165 (100), metastabiler Peak bei $121 = 165^2/225$.

$C_{15}H_{13}BrO_2$ (305.2) Ber C 59.04 H 4.29
Gef C 59.17 H 4.31.

Die Cycloaddition war somit, wie aus sterischen Gründen erwartet, ausschließlich zum trans-Ester 37a verlaufen, der zur Verseifung zusammen mit 1.5 l Methanol, 300 ml Wasser und 168 g (3.00 mol) Kaliumhydroxid 20 h unter Rückfluß (Ölbad 85 °C) erhitzt, dann filtriert und von Methanol befreit wurde. Nach der Verdünnung der wässrigen Aufschlämmung des Kaliumsalzes mit 2n NaOH auf 1.5 l erfolgte die Extraktion von nicht verseiftem Ester mit Ether. Nach dem Ausfällen von 1-Brom-trans-2-(α)-naphthylcyclopropan-carbonsäure (37b) mit konz. Salzsäure wurde aus 1.2 l Methanol und 0.4 l Wasser umkristallisiert. Dies führte nach Trocknung über P_2O_5 und Kaliumhydroxid zu farblosen Plättchen (122 g, 27 % bezogen auf das Hydrazon), Schmp. 197 - 198 °C.

^1H -NMR ($[D_6]$ -DMSO): δ = 1.78 - 2.58 (AB-Teil des ABX-Signals, Ring- CH_2), 3.20 - 3.56 (X-Teil des ABX-Signals), 7.15 - 8.28 (m; 7 Aromaten-H).

IR (KBr): 3045 (m, O-H), 1710 - 1680 (s, $C=O$), 1430 - 1395 (m, -OH), 1285 (m, C-O), 1225, 1137, 960 (m), 798, 772 (s), 684 cm^{-1} (m).

UV (Dioxan): λ_{max} (1g%) = 227 (4.8), 255 (3.3) und 265 (3.6) Schultern, 275 (3.8), 285 (3.9), 296 (3.8), 314 (2.8), 318 (2.4) und 324 (1.7) Schultern.

MS (70 eV): m/e (Irel) = 292/290 (48, M^+), 211 (59, M-Br), 167 (34), 166 (29), 165 (100), metastabiler Peak bei $132.2 = 167^2/211$.

$C_{14}H_{11}BrO_2$ (291.1) Ber C 57.76 H 3.81
Gef C 57.82 H 4.01

Die Racematspaltung von (+)-37b mißlang mit Brucin/Aceton, Chinin/Aceton⁶¹⁾ und auch mit Cinchonin/Essigester.²⁶⁾ Erst nach langwierigen Versuchen konnte folgende Vorschrift erarbeitet werden, die es gestattete, den (+)-Antipoden in geringer Ausbeute zu isolieren: 120 g (410 mmol) 37b wurden in 700 ml siedendem Methanol gelöst und 121 g (410 mmol) pulverisiertes Cinchonin langsam zugelöst. Nach 3 d kristallisierte ein Salz aus, das abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet wurde. 39.2 g (67.0 mmol) = 16.3 %; Schmp. 211 - 213 °C; $[\alpha]_D^{23} = 135^\circ$ (c = 0.388, CHCl₃).

Das Salz wurde in 80 ml Aceton aufgeschlämmt, mit 25 ml konz. Salzsäure versetzt und unter kräftigem Rühren über einen Glasstab langsam in 900 ml Wasser gegossen. Absaugen nach 1 h und Trocknen über P₂O₅ und Kaliumhydroxid lieferte 19.1 g (98 %) farblose (+)-Säure. Schmp. 166 - 168 °C, $[\alpha]_D^{23} = 162.0^\circ$ (c = 0.591, DMSO).

¹H-NMR- und IR-Spektrum stimmten mit racemischem Material überein.

(+)-37b wurde mit etherischer Diazomethanlösung¹⁵¹⁾ zu 19.9 g (100 %) farblosen Kristallen verestert. Schmp. 105 - 107 °C, $[\alpha]_D^{23} = 146.5^\circ$ (c = 0.468, CHCl₃).

Die Reduktion zum Carbinol erfolgte mit Lithiumalanat in Benzol/Ether (3 : 1). 16.1 g (90 %) farblose Kristalle, Schmp. 122 - 123 °C, $[\alpha]_D^{23} = 261.1^\circ$ (c = 0.549, CHCl₃).

Anschließend wurde mit Pyridin/Methansulfonylchlorid zum Mesylat umgesetzt. 19.2 g (94 %) Schmp. 107 °C (Zersetzung), $[\alpha]_D^{23} = 168.3^\circ$ (c = 0.423, CHCl₃).

Schließlich ergab erneute Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Benzol/Ether (3 : 1) 10.1 g (71 %) r-1-Brom-1-methyl-t-2-(α)-naphthylcyclopropan (25 t-Br) in Form farbloser langer Nadeln. Schmp. 114 - 115 °C aus Methanol. $[\alpha]_D^{23} = 266.5^\circ$, $[\alpha]_{365}^{23} = 1141^\circ$ (c = 1.502, Aceton).

¹H-NMR-, IR-, UV- und MS-Spektrum stimmten mit racemischem 25 t-Br überein (s. 8.2.2.8).

C₁₄H₁₃Br (261.2) Ber C 64.39 H 5.02

Gef C 64.68 H 5.18

8.4.10 Zurückgewinnung der optisch aktiven Basen

Nach Spaltung der Alkaloidsalze mit konz. Salzsäure und Ausfällen der optisch aktiven Carbonsäuren durch Eingießen in Wasser, wurde die Mutterlauge mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und ca. 24 h bei Raumtemperatur im Abzug aufbewahrt. Ausgefallenes Brucin, Chinin und Cinchonin (jeweils farblose, lange Nadeln) wurden anschließend abgesaugt und nach dem Waschen mit wenig Wasser über Calciumchlorid getrocknet. Auf diese Weise ließen sich sämtliche Alkaloide in Ausb. von 80 - 95 % zurückgewinnen.

8.5 Darstellung racemischer Cyclopropankohlenwasserstoffe

Die racemischen Cyclopropane ließen sich, sofern die entsprechenden Cyclopropylbromide zur Verfügung standen, aus diesen sehr leicht durch Halogenmetallaustausch in THF gefolgt von Protonierung herstellen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine 1.0 molare Lösung des Bromids in THF wurde unter Argon auf $\leq -80^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 2.2 Äquiv. t-BuLi (Pentan) versetzt. Nach 30 - 60 min erfolgte die Protonierung (Deuterierung) mit Methanol (Methan[D]ol). Der üblichen Aufarbeitung schloß sich bei Flüssigkeiten die Destillation über eine Vigreuxkolonne, bei Festsubstanzen Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln an. Die Ausb. beliefen sich nach dieser Methode auf 60 - 90 %. n-BuLi war für den Halogenmetallaustausch weniger geeignet, da n-Butylbromid häufig schwer von den Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden konnte bzw. bei der Destillation zu störender Schaumbildung führte.

2.5.1 cis-1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11c)

Aus 8c-Br; farblose, intensiv nach Hyazinthen riechende Flüssigkeit in 86 % Ausb., Sdp. 64 - 65 °C/12 Torr.

400 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.788 (d; J = 6.34 Hz, 3H, CH₃),
2.072 (ddd; J = 8.6, 8.6 und 5.9 Hz, Benzyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 132 (37, M⁺), 116 (100), 115 (21), 91 (24).

GC (PG4000, 2.5 m, T_s = 120 °C): 7.7 min Retentionszeit.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber C 90.85 H 9.15

Gef C 91.30 H 9.13

Die übrigen spektralen Daten stimmen mit den in Lit. ¹⁵²⁾ beschriebenen überein.

8.5.2 trans-1-Methyl-2-phenylcyclopropan (11t)

Aus 8t-Br; farblose Flüssigkeit in 80 % Ausb., Sdp. 64 - 65 °C/12 Torr.

400 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.175 (d; J = 5.86 Hz, 3H, -CH₃)
60 MHz-¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15 (verbr. d; -CH₃), 6.70 - 7.30
(m; 5 Aromaten-H).

GC (PG4000, 2.5 m, T_s = 120 °C): 8.6 min Retentionszeit.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber C 90.85 H 9.15

Gef C 90.45 H 9.08

Die übrigen spektroskopischen Daten stimmen mit Lit. ^{152a)} überein. Die 5 aromatischen Protonen, die im ¹H-NMR-Spektrum von 11c als Singulett erscheinen, sind bei 11t stark aufgespalten (vgl. 7).

8.5.3 trans-1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12c)

Aus 9c-Br-Gemisch. Farblose Flüssigkeit in 65 % Ausb., Sdp.
64 - 68 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.74 (verbr.s; 2.4 H cis-CH₃ an C-1 zu Phenyl),
1.18 (verbr. s; 0.6 H trans-CH₃ an C-1 zu Phenyl), 1.33 (s;
3H, -CH₃ an C-2).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 146 (45, M⁺), 131 (100, M-CH₃), 117
(35), 91 (40).

GC (SE 30, 1.5 m, Ts = 145 °C): 4.9 min 78.2 % 12c, 7.6 min
21.8 % 12t.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber C 90.35 H 9.65
Gef C 90.17 H 9.70

8.5.4 cis-1,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan (12t)

Aus 9t-Br-Gemisch. Farblose Flüssigkeit in 59 % Ausb., Sdp.
61 - 65 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.73 (verbr. s; 0.8 H, cis-CH₃ an C-1 zu
Phenyl), 1.20 (verbr. s; 2.2 H, trans-CH₃ an C-1 zu Phenyl),
1.33 (s; 3H, -CH₃ an C-2).

GC (SE 30, 1.5 m, Ts = 145 °C): 4.9 min 24.6 % 12c, 7.6 min
75.4 % 12t.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber C 90.35 H 9.65
Gef C 89.78 H 9.58

8.5.5 1,2-trans-Dimethyl-3-phenylcyclopropan (13ct)

Aus 10ct-Br. Halogenmetallaustausch mit n-Butyllithium bei
0 °C. Farblose Flüssigkeit in 42 % Ausb., Sdp. 70 - 71 °C/
12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = (verbr. d; $J \approx 5$ Hz, cis- CH_3 zu Phenyl),
 1.17 (verbr. d; trans- CH_3 zu Phenyl) 7.02 (s; 5 Aromaten-H).
 $400 \text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.805 (d; J = 5.62 Hz, 3H, cis- CH_3
 zu Phenyl), 1.183 (d; J = 5.86 Hz, 3H, trans- CH_3 zu Phenyl)
 1.745 (dd; J = 8.43 und 5.01 Hz, 1 Benzyl-H).
 MS (70 eV): m/e (Irel) = 146 (54, M^+), 131 (100, M-CH_3), 117
 (40), 116 (13), 115 (19), 91 (50, C_7H_7^+)
 GC (SE-30, 1.5 m, Ts = 145 °C): 5.5 min Retentionszeit.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2) Ber C 90.35 H 9.65
 Gef C 89.87 H 9.46

Eine bei der Destillation zurückbleibende farblose Flüssigkeit
 wurde im Hochvakuum destilliert und ergab in 49 % Ausb. 1-Butyl-
 1,2-dimethyl-3-phenylcyclopropan (79), Sdp. 59 °C/10⁻² Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.60 - 1.62 (m; 15 H), 1.87 (mc; 2H), 7.0
 und 7.13 (zwei s; 5 Aromaten-H).
 MS (70 eV): m/e (Irel) = 202 (20, M^+), 145 (100, M-Butyl).
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ (202.3) Ber C 89.04 H 10.96
 Gef C 88.75 H 10.54

Derartige Kopplungsreaktionen sind bei Verwendung von t-BuLi
 (Pentan) unmöglich, weshalb damit auch stets höhere Ausb. an
 Reduktionsprodukt erzielt wurden. Mit 2.2 Äquiv. t-Butyllithium
 bei - 80 °C und Deuterierung mit Methan[D]ol entstand r-1-Deutero-
 1,2-trans-dimethyl-t-3-phenylcyclopropan ($[\text{1-D}_1]$ -13ct) in 76 %
 Ausb., Sdp. 110 °C/80 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.78 (s; 3H, cis- CH_3 an C-1 zu Phenyl), 1.13
 (verbr. d; 3H, trans- CH_3 an C-2 zu Phenyl).
 MS (70 eV): m/e (Irel) = 147 (67, M^+), 132 (100, M-CH_3), 118 (19),
 117 (17), 92 (31, McLafferty), 91 (33, C_7H_7^+).
 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{D}$ (147.2) Ber C 89.73 H (D) 10.27
 Gef C 89.99 H (D) 10.16

8.5.6 cis-1,2-Dimethyl-cis-3-phenylcyclopropan (13cc)

13cc konnte nach Closs und Moss⁹⁹⁾ durch Addition von Phenylcarben an cis-Buten in 72 % Isomerenreinheit neben 13tt erhalten werden. Dabei wurde Benzalbromid für die Carbenoidherstellung mit n-Butyllithium (Hexan) anstatt mit Methyllithium umgesetzt. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70 - 71 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.93 (s; 4.2 H, Dimethylsignal von 13cc), 1.13 (s; 1.8 H, Dimethylsignal von 13tt), 7.05 (s; Phenylsignal von 13cc).

GC (SE-30, 1.5 m, T_S = 145 °C): 6.8 min 27.6 % 13tt, 7.6 min 72.4 % 13cc.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber C 90.35 H 9.65
Gef C 90.34 H 9.99

8.5.7 cis-1,2-Dimethyl-trans-3-phenylcyclopropan (13tt)

Reines 13tt konnte nach Lit.⁹⁹⁾ durch Isomerisierung des syn/anti-Gemisches von 13 mit Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid gewonnen werden. Nach 30 stdg. Erhitzen mit frisch sublimiertem Kaliumtertiärbutylat auf 110 °C entstand aus dem 13cc-Gemisch isomerenreines 13tt in 66 % Ausb. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70 - 73 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.13 (s; 6H, 2 x CH₃), 1.23 (s; 2H, 2 x C-H), 6.55 - 7.22 (m; 5 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 146 (46, M⁺), 131 (100, M-CH₃), 117 (30), 91 (80).

IR (Film): 3005, 2930, 2878 (m), 1496 (s), 1450, 1068, 1026, 772 (m), 736, 718, 700 cm⁻¹ (s).

GC (SE-30, 1.5 m, 145 °C): 6.8 min Retentionszeit.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber C 90.35 H 9.65
Gef C 90.17 H 9.91

8.5.8 cis-1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (26c) und
r-1-Deutero-1-methyl-t-2-(α)-naphthylcyclopropan
([1-D₁]-26c)

Aus 25c-Br nach der allgemeinen Vorschrift. 26c (Protonierung mit Methanol): Farblose Flüssigkeit in 69 % Ausb., Sdp. 83 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.43 - 1.50 (m; 3H, Ring-CH₂- und H-1),
 0.64 (d; $\underline{J}$ = 5 Hz, 3H, -CH₃), 2.04 - 2.50 (m; H-2), 7.01 -
 7.81 (m; 6 Aromaten-H), 8.03 - 8.32 (m; 1H, β -Naphthyl-H).
 MS (70 eV): m/e (Irel) = 182 (76, M⁺), 181 (16), 167 (100, M-CH₃),
 166 (16), 165 (37), 153 (59), 152 (24).

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber C 92.26 H 7.74
 Gef C 92.17 H 7.39

[1-D₁]-26c (Deuterierung mit Methan[D]-ol): Farblose Flüssig-
 keit in 76 % Ausb., Sdp. 84 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.64 (s; 3H, -CH₃), 0.68 (t; $\underline{J}$ = 4 Hz, 1H,
 teilweise unter Methylsignal), 1.03 (dd; $\underline{J}$ = 8 und 4 Hz,
 1 H), 2.20 (dd; $\underline{J}$ = 8 und 5 Hz, 1 H), 7.02 - 7.80 (m;
 6 Aromaten-H), 7.99 - 8.30 (m; 1 H, β -Naphthyl-H).
 MS (70 eV): m/e (Irel) = 183 (92, M⁺), 182 (40), 168 (100), 167
 (43), 166 (34), 153 (73).

IR (Film): 3070, 3040, 3000, 2950 (m), 2860 (w), 1590, 1505,
 1445, 1440, 1400, 1375 (m), 1335 (w), 1255 (m), 1155,
 1145 (w), 1075 (m), 1030 (w), 1020 (m), 795, 775 (s),
 735, 725, 670, 645 cm⁻¹ (w).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 227 (4.9), 277 (3.8 Schulter), 286
 (3.9), 295 (3.7, Schulter), 314 (2.8), 317.5 (2.4 Schulter),
 325 nm (2.0 Schulter).

GC (P 4000, 2.5 m, T_s = 145 °C): 43.3 min Retentionszeit
 (> 93 % isomerenrein).

C₁₄H₁₃D (183.3) Ber C 91.75 H (D) 8.25
 Gef C 91.79 H (D) 7.85

8.5.9 trans-1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (26t) und
r-1-Deutero-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan
([1-D₁]-26t)

Aus 25t-Br nach der allgemeinen Vorschrift. 26t (Protonierung mit Methanol): Farblose Flüssigkeit in 57 % Ausb., Sdp. 80 - 110 °C (Ölbadtemperatur), 10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.55 - 1.23 (m; 3-H, Ring-CH₂- und H-1), 1.28 (d; $\underline{J}$ = 5 Hz, 3 H, -CH₃), 1.74 - 2.14 (m; H-2), 6.93 - 7.84 (m; 6 Aromaten-H), 8.00 - 8.34 (m; 1 H, β -Naphthyl-H).
 MS (70 eV): m/e (Irel) = 182 (86, M⁺), 181 (18), 167 (100, M-CH₃), 166 (17), 165 (34), 153 (58), 152 (24), metastabile Peaks bei 153.2 = 152²/167 und 128.6 = 153²/182.

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber C 92.26 H 7.74
 Gef C 91.87 H 7.93

[1-D₁]-26t (Protonierung mit Methan[D]ol): Farblose Flüssigkeit in 84 % Ausb., Sdp. 83 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.67 (dd; $\underline{J}$ = 8 und 4 Hz, 1H), 0.93 (t; $\underline{J}$ = 4 Hz, 1H), 1.28 (s; 3H, -CH₃), 1.94 (dd; $\underline{J}$ = 8 und 5 Hz, 1H, Benzyl-H), 6.88 - 7.79 (m; 6 Aromaten-H), 8.02 - 8.33 (m; β -Naphthyl-H).

MS (70 eV): m/e (Irel) = 183 (92, M⁺), 182 (40), 168 (100, M-CH₃), 167 (43), 166 (34), 153 (73).

IR (Film): 3065, 3045 (m), 3000 (w), 2950, 1600, 1510, 1407 (m), 1380 (w), 795, 775 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 220 (4.7, Schulter), 226 (4.9), Schultern bei 255 (3.3), 265 (3.6) und 275 (3.8), 285 (3.9), Schultern bei 295 (3.8), 304 (3.4), 313 (2.9), 318 (2.6) und 325 nm (2.0).

C (P 4000, 2.5 m, Ts = 145 °C): 48.5 min Retentionszeit (> 93 % isomerenrein.)

C₁₄H₁₃D (183.3) Ber C 91.75 H (D) 8.25
 Gef C 91.98 H (D) 7.85

8.5.10 (+)-1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (3)

Racemisches 3 wurde in einer Eintopfreaktion aus 1,1-Dibrom-2,2-diphenylcyclopropan^{46b)} gewonnen.

20.4 g (58.0 mmol) Dibromid in 100 ml THF wurden unter Argon tropfenweise mit 40.0 ml (60.0 mmol) n-BuLi (Hexan) versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte die Methylierung mit 4.0 ml (65 mmol) Methyljodid. Nun wurde erneut 50.0 ml (75.0 mmol) n-BuLi (Hexan) zugetropft und anschließend mit Ethanol protoniert. Übliche Aufarbeitung und Destillation im Hochvakuum ergab 8.70 g (72 %) farbloses, öliges 3. Sdp. 68 - 74 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR- und IR-Spektrum stimmten mit den in Lit. ³⁸⁾ beschriebenen überein.

MS (70 eV): m/e (*I*_{rel}) = 208 (100, M⁺), 193 (63), 179 (26), 178 (26), 165 (28), 115 (56), 91 (33), 89 (21), 82.5 (9).

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber C 92.26 H 7.74

Gef C 92.48 H 7.72

8.5.11 1,2-Dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (75)

75c: Aus 74c-Br nach der allgemeinen Vorschrift. Farbloses, zähes Öl in 43 % Ausb. nach Chromatographie über Kieselgel mit Pentan als Eluierungsmittel.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.03 (unsymm. d; J ≈ 5 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.05 - 1.65 (m; 2 H, 2 x CH), 7.80 - 7.38), (m; 10 Aromaten-H, im wesentlichen zwei Singulets bei 6.95 und 7.17).

C₁₇H₁₈ (222.2) Ber C 91.84 H 8.16

Gef C 92.13 H 8.07

75t: Bei der Umsetzung von 74c-Br mit 10 Äquiv. Lithium bei 0 °C in THF wurde nach 1.5 h Reaktionszeit und üblicher Aufarbeitung ein ca. 1 : 3-Gemisch von 75c mit 75t in 63 % Ausb. erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.85$ (unsymm. d; $J \approx 5$ Hz, 6 H, 2 x CH_3),
1.02 - 1.65 (m; 2 H, 2 x CH), 7.07 (s; 10 Aromaten-H).

8.5.12 cis-1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (65c)

Aus 69c-Br nach der allgemeinen Vorschrift (2 min, - 110 °C).
Farblose Kristalle aus Methanol in 63 % Ausb., Schmp. 119 -
120 °C (Lit. ¹⁰⁹) 121.5 - 122.5 °C). Die spektroskopischen
Daten stimmten mit den in Lit. ¹⁰⁹) beschriebenen überein.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ (220.3) Ber C 92.68 H 7.32
Gef C 92.59 H 7.43

8.5.13 trans-1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (65t)

1.50 g (5.00 mmol) des 1 : 1-Gemisches aus 68t-Br und 68c-Br in
5 ml Ether und 5 ml THF wurden bei 0 °C mit 6.7 ml (10 mmol)
t-Butyllithium (Pentan) versetzt und nach 60 min mit Methanol
protoniert. Übliche Aufarbeitung ergab 980 mg (89 %) eines
farblosen zähen Öls, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis
1 : 1 aus 65t und Olefin 72 bestand. PSC (Kieselgel/Pentan)
führte zu 347 mg (63 %) 65t, das in Form farbloser Kristalle
aus Methanol erhalten wurde. Schmp. 101 - 103 °C (Lit. ¹⁰⁹)
104.5 - 105.5 °C). Sämtliche Spektren stimmten mit Lit. ¹⁰⁹)
überein.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ (220.3) Ber C 92.68 H 7.32
Gef C 92.79 H 7.19

8.5.14 Dibenzo[a,c]-norcaran (48)

2.10 g (6.00 mmol) 7,7-Dibrom-dibenzo-[a,c]-norcaran (76) in 5 ml Ether und 10 ml THF wurden unter Argon auf 0 °C gekühlt und zu der Suspension langsam 3.50 g (12.0 mmol) Tri-n-Butylzinnhydrid getropft.⁵⁸⁾ Anschließend wurde die Kühlung entfernt und 4d bei Raumtemperatur gerührt, wobei langsam Lösung zu einer hellgelben Flüssigkeit eintrat. Dreimalige Zugabe von je 20 ml konz. Kaliumfluorid-Lösung und Rühren über jeweils 2 h fällte Tri-n-butylzinnfluorid aus. Anschließend wurde wie üblich aufgearbeitet, über Kieselgel-40 chromatographiert und das zurückbleibende hellgelbe Öl aus Ethanol umkristallisiert. 1.02 g (86 %) farblose Kristalle Schmp. 69 - 70 °C (Lit. ¹⁵³) 69 - 70 °C).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 192 (100, M^+), 191 (47), 189 (17), 165 (12), 94.5 (10), 82.5 (11).

Die weiteren spektroskopischen Daten stimmten mit den in Lit. ¹⁵³) beschriebenen überein.

$C_{15}H_{12}$ (192.3) Ber C 93.71 H 6.29

Gef C 93.79 H 6.13

8.6 Darstellung optisch aktiver Cyclopropankohlenwasserstoffe

8.6.1 (-)-1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (3) und (-)-1-Deutero-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan ([1-D₁]-3)

287 mg (1.00 mmol) (+)-2-Br ($[\alpha]_D^{23} = 110.5^\circ$, 100 % optisch rein) in 2 ml Lösungsmittel (THF bzw. Ether) wurden unter Argon auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und mit 1.6 ml (2.2 mmol t-Butyllithium (Pentan) bzw. 0.8 ml (1.1 mmol) n-Butyllithium (Hexan) tropfenweise versetzt. Anschließend erfolgte Protonierung oder Deuterierung und nach üblicher Aufarbeitung Mikrodestillation im Hochvakuum. (-)-3 ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 70 - 90 °C Ölbadtemperatur übergeht. Die spektralen Daten stimmten mit racemischem Material

überein (s. 8.5.10). (Von $(-)-[1-D_1]-\underline{\underline{3}}$ sei das bisher nicht beschriebene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angegeben).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ (s; 3H, $-\text{CH}_3$), AB-Signal ($\delta_A = 1.04$, $\delta_B = 1.17$, $\underline{J}_{AB} = 4.5$ Hz), 6.98 (mc; 5 Aromaten-H), 7.15 (mc; 5 Aromaten-H).

Ergebnisse der Umsetzungen:

THF, -60°C ; t-BuLi; 10 min Ethanol: 188 mg (90 %) $(-)-\underline{\underline{3}}$ mit $[\alpha]_{546}^{23} = -150.4^\circ$ ($c = 3.276$, Aceton, 99.9 % optisch rein) (Lit.²⁶) $[\alpha]_{546} = 150.65^\circ$.

THF, -60°C ; t-BuLi; 10 min Methan[D]-ol: 156 mg (76 %) $(-)-[1-D_1]-\underline{\underline{3}}$ ($D > 95\%$) mit $[\alpha]_{546}^{23} = -150.35^\circ$ ($c = 3.661$, Aceton, 99.8 % optisch rein).

THF, 0°C ; n-BuLi; 15 min Ethanol: 159 mg (77 %) $(-)-\underline{\underline{3}}$ mit $[\alpha]_{546}^{23} = 134.5^\circ$ ($c = 1.399$, Aceton, 89.3 % optisch rein).

Ether, 22°C ; n-BuLi; 15 min H_2O : 191 mg (91 %) $(-)-\underline{\underline{3}}$ mit $[\alpha]_{546}^{23} = 125.9^\circ$ ($c = 1.967$, Aceton, 83.6 % optisch rein).

Der Vergleich mit dem Referenz-Drehwert von $\underline{\underline{3}}$ ²⁶) zeigt, daß die Protonierung (Deuterierung) von optisch aktivem 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan ($\underline{\underline{2}}\text{-Li}$) nur bei Temperaturen $\leq -60^\circ\text{C}$ mit 100 % Retention erfolgt.

8.6.2 $(+)-1\text{-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan}$ ($\underline{\underline{28}}$) und $1\text{-Deutero-1-methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan}$ ($[1-D_1]-\underline{\underline{28}}$)

Da der Referenzdrehwert von $\underline{\underline{28}}$ nicht bekannt war, mußte er nach einer unabhängigen Synthese bestimmt werden.

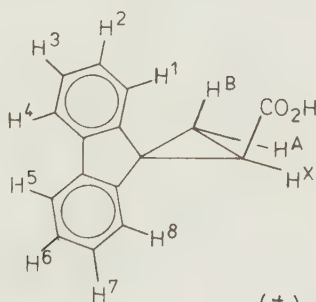
Racemische 2,2-Spirofluorenylcyclopropancarbonsäure ($\underline{\underline{35b}}$) wurde nach Lit.⁶⁴) in 64 % Ausb. hergestellt. Farblose Kristallnadeln. Schmp. $215 - 216^\circ\text{C}$ aus Methanol oder Ether.

400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABX-Signal ($\delta_A = 2.185$, $\delta_B = 2.430$, $\delta_X = 2.741$ ppm, $\underline{J}_{AB} = 5.37$ Hz, $\underline{J}_{AX} = 8.30$ Hz, $\underline{J}_{BX} = 7.57$ Hz), Aromatenteil: 7.033 (ddd; H-8), 7.209 (ddd; H-7),

7.310 (ddd; H-6), 7.361 (ddd; H-3), 7.387 (ddd; H-2), 7.539 (ddd; H-1), 7.801 (H-4 und H-5). Über die Kopplungskonstanten des Aromaterteils gibt Tabelle 23 Auskunft.

Tab. 23: Kopplungskonstanten des Aromaterteils von $(\pm)$ -35b in Hz

J	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	7.57	1.22	0.73	0	0	0	0
2	7.57	0	7.57	1.22	0	0	0	0
3	1.22	7.57	0	7.5	0	0	0	0
4	0.73	1.22	7.57	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	7.57	1.22	0.73
6	0	0	0	0	7.57	0	7.57	1.22
7	0	0	0	0	1.22	7.57	0	7.57
8	0	0	0	0	0.73	1.22	7.57	0



$(\pm)$ -35b

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 236 (80, M^+), 218 (47), 191 (100), 189 (44), 181 (13), 165 (16).

IR (KBr): 3045, 2990, 2960, 2930, 2875 (m), 2770, 2700, 2635, 2565 (w), 1700, 1695 (s, C=O), 1480 (w), 1447 (s), 1429, 1415 (m), 1298, 1283 (w), 1226 (s), 1210 (m), 1175, 977, 855, 780, 770 (w), 733 (s), 720 cm^{-1} (w).

UV (Dioxan): λ_{max} ($lg\epsilon$) = 214 (4.7), 227.5 (4.4 Schulter), 235 (4.2), 271 (4.2), 280.5 (4.1) und 292 (3.8) Schultern, 303 nm (3.5).

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber C 81.32 H 5.12

Gef C 81.56 H 5.34

Zur Racematspaltung wurde 32.4 g (100 mmol) Chininhydrat in 300 ml siedendem Aceton suspendiert und dazu 23.6 g (100 mmol) (+)-35b in 200 ml heißem Aceton gegeben. Nach 12 h hatte sich ein farbloses Salz mit $[\alpha]_D^{23} = 52^\circ$ ($c = 0.124$, Aceton) gebildet, das nach Aufspaltung mit konz. Salzsäure 10.2 g (43 %) (+)-35b mit $[\alpha]_D^{23} = 190.3^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 740.0^\circ$ ($c = 1.102$, Aceton) ergab.

Aus der Mutterlauge wurde schwach negativ drehende (-)-Säure erhalten, die mit Cinchonin in Essigester weitergespalten wurde und schließlich zu 8.70 g (38 %) (-)-35b mit $[\alpha]_D^{23} = -192.8^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = -749.1^\circ$ ($c = 0.548$, Aceton) führte.

4.30 g (18.2 mmol) (-)-35b ergaben nach der Veresterung mit Diazomethan in THF 4.20 g (93 %) (-)-2,2-Spirofluorenylcyclopropan-carbonsäuremethylester (35a). Farblose Nadeln, Schmp. 70 - 71 $^\circ\text{C}$ aus Methanol; $[\alpha]_D^{23} = -156.0^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = -585.6^\circ$ ($c = 1.606$, Aceton).

400 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): ABX-Signal ($\delta_A = 2.136$, $\delta_B = 2.448$, $\delta_X = 2.748$ ppm, $J_{AB} = 5.1$ Hz, $J_{AX} = 8.3$ Hz, $J_{BX} = 7.5$ Hz), 3.629 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7.021 - 7.044 (m; H-8), 7.253 - 7.322 (m; H-7 und H-6), 7.353 - 7.397 (m; H-3 und H-2), 7.566 - 7.590 (m; H-1), 7.782 - 7.817 (m; H-4 und H-5).

Auf die mögliche Auswertung der Kopplungskonstanten des aromatischen Teils wurde verzichtet, da dies von sekundärem Interesse ist. Zu beachten ist allerdings der Unterschied von 0.545 ppm in der chemischen Verschiebung von H-1 und H-8. Beide Signale haben dasselbe Aufspaltungsmuster und bestehen aus Tripeldubletts (ddd) mit $J = 7.57$, 1.22 und 0.73 Hz (für ortho-, meta- und para-Kopplung).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 250 (62, M^+), 218 (52), 191 (100), 189 (36), 165 (18).

IR (KBr): 3030, 2955 (w), 1730, 1725 (s, C=O), 1448 (s), 1430, 1380 (m), 1300, 1295, 1220 (w), 1205 (m), 1190, 1168 (s), 1097 (w), 940, 778, 760 (m), 750, 741, 738 (s), 725 cm^{-1} (w).

UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 213.5 (4.7), 227 (4.4, Schulter), 235 (4.3), 272 (4.2), 281 (4.1) und 292 (3.8) Schultern, 302 nm (3.5).

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber C 81.58 H 5.64
Gef C 81.60 H 5.83.

Zur ^1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (-)-35a wurde (-)-35a und (+)-35a mit steigenden Mengen Tris [3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-d-camphorato]europium (Merck), kurz Eu (TFC)₃ genannt,⁷³⁾ in $CDCl_3$ (25 mg/ml) versetzt und anschließend die 400 MHz- ^1H -NMR-Spektren registriert. Während bei (-)-35a selbst nach Zugabe von 100 μ l Shift-Reagens keinerlei Veränderung auftrat, zeigte (+)-35a bereits nach 25 μ l eine deutliche Aufspaltung von H-1. Das komplette Aufspaltungsschema in Abhängigkeit von der Konzentration an Eu(TFC)₃ ist in Tabelle 10 wiedergegeben (s. 3.3).

Der Absolutdrehwert von 2,2-Spirofluorenylcyclopropancarbon-säure beträgt somit $[\alpha]_D^{23} = 192.8^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 749.1^\circ$.

4.30 g (18.2 mmol) (-)-35b wurde bei $0^\circ C$ mit zwei Äquiv. Diboran in THF versetzt; sie ergaben nach üblicher Aufarbeitung 3.90 g (96 %) (-)-2,2-Spirofluorenylcyclopropylalkohol(35c) mit $[\alpha]_D^{23} = -50.5^\circ$ ($c = 1.993$, Aceton). Überführung von (-)-35c ins Tosylat und Reduktion mit Lithiumalanat in Ether führte schließlich in 76 % Gesamtausb. zu (-)-28 in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle. Schmp. $92 - 93^\circ C$. $[\alpha]_D^{23} = -29.3^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = -121.1^\circ$ ($c = 2.910$, Aceton).

(+)-35b $[\alpha]_D^{23} = 190.3^\circ$, 98.7 % optisch rein) wurde nach Lit.⁶⁴⁾ in 77 % Ausb. zu (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 15.9^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 65.5^\circ$ ($c = 1.468$, Aceton, 54.3 % optisch rein) reduziert. Da die Reaktionsfolge eine Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des Methyl-esters (+)-35a, der ein enolisierbares H-Atom an C-1 aufweist, beinhaltet, lag es nahe, die partielle Racemisierung auf dieser Stufe zu vermuten. Zur Überprüfung wurde 100 % optisch reines (-)-35a ($[\alpha]_D^{23} = -156^\circ$) mit Lithiumalanat in 76 % Ausb. zu (-)-35c reduziert, das im Gegensatz zur Diboran-Reduktion (-)-35b nur noch einen Drehwert aufwies von $[\alpha]_D^{23} = -24.5^\circ$ ($c = 1.260$, Aceton, 48.5 % optisch rein).

Zur ^1H -NMR-spektroskopischen Überprüfung dieses Befundes wurde der partiell racemische Carbinol (-)-35c mit (-)-Camphersulfonylchlorid zu den diastereomeren (-)(-)- bzw. (+)(-)-2,2-

Spirofluorenylcyclopropylalkoholcamphersulfonylestern(36) umgesetzt.

222 mg (1.00 mmol) (-)-35c (48.5 % optisch rein) in 5 ml Pyridin wurden unter Eiskühlung mit 376 mg (1.50 mmol) (-)-Camphersulfonylchlorid versetzt und nach 3 h wie üblich aufgearbeitet. Säulenchromatographie über 7 cm Kieselgel mit Pentan/Ether (5 : 1) führte zu 332 mg (76 %) farblosem Estergemisch, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine deutliche Unterscheidung zwischen (-)(-)- und (+)(-)-36 zuließ. Die dem Schwefel benachbarte Campher- CH_2 -Gruppe spaltete entsprechend dem Anteil an (-)(-)-36 und (+)(-)-36 in zwei AB-Systeme im Verhältnis 3 : 1 auf.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.71 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 0.93 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 1.02 - 2.52 (m; 8H), AB-Signal von (-)(-)-36 (δ_A = 2.75, δ_B = 3.42 ppm, J_{AB} = 15 Hz, ca. 1.5 H), AB-Signal von (+)(-)-36 (δ_A = 3.13, δ_B = 3.62 ppm, J_{AB} = 15 Hz, ca. 0.5 H), 4.23 - 4.99 (m; 2H, $-\text{CH}_2\text{-O}$), 6.85 - 7.07 (m; 1H, ortho-Fluorenyl-H), 7.07 - 7.48 (m; 5 Fluorenyl-H), 7.61 - 7.97 (m; 2H, para-Fluorenyl-H).

Der Referenzdrehwert von 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28)* beträgt somit $[\alpha]_D^{23} = 29.3^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 121.9^\circ$.

(+)-28 durch Halogenmetallaustausch bei (+)-27-Br:

285 mg (1.00 mmol) (+)-27-Br ($[\alpha]_D^{23} = 28.4^\circ$, 100 % optisch rein) wurde analog zu (+)-2-Br umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erfolgte PSC (Kieselgel/Pentan) und Umkristallisieren aus Methanol. Schmp. 92 - 93 $^\circ\text{C}$. Die spektralen Daten von (+)-28 stimmen mit denen von racemischem Material überein.⁶⁴⁾

[1-D₁]-28 ist dagegen in der Literatur noch nicht beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.25 (s; 3H, $-\text{CH}_3$), AB-Signal (δ_A = 1.27, δ_B = 1.70 ppm, J_{AB} = 5.0 Hz), 6.40 - 6.84 (m; 1 Aromaten-H), 6.84 - 7.35 (m; 5 Aromaten-H), 6.84 - 7.35 (m; 2 para-Fluorenyl-H)

*Die korrekte Nomenklatur lautet 2-Methyl-spiro[cyclopropan-1,9-fluoren]. Um den Vergleich mit den analogen 2,2-Diphenylcyclopropanen zu erleichtern, wurde in der vorliegenden Arbeit auf diese Benennung verzichtet.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 207 (100, M^+), 206 (53), 205 (32), 192 (97), 191 (63), 190 (27), 166 (33), 165 (54), 101 (18), 89 (30).

Hochauflösung: $^{12}C_{16}H_{13}D$ Ber 207.1158, Gef 207.1157

$^{12}C_{15}^{13}C_1H_{13}D$ Ber 208.1191, Gef 208.1190

$C_{16}H_{13}D$ (207.3) Ber C 92.71 H (D) 7.29

Gef C 92.88 H (D) 7.21

Ergebnisse der Umsetzungen:

THF, - 95 °C t-BuLi; 70 min, Ethanol; 93 mg (45 %) (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 29.2$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 120.7^\circ$ ($c = 1.664$, Aceton, 99.7 % optisch rein).

THF, - 75 °C; t-BuLi; 15 min, Methanol; 164 mg (79 %) (+)-[1-D₁]-28 (D > 95 %) mit $[\alpha]_D^{23} = 22.9$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 96.8^\circ$ ($c = 1.452$, Aceton, 78.2 % optisch rein).

THF, - 60 °C; t-BuLi; 30 min, Ethanol; 122 mg (59 %) (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 20.6^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 93.8^\circ$ ($c = 0.752$, Aceton, 70.3 % optisch rein).

Ether, -10 °C; n-BuLi; 10 min, Methanol; 116 mg (56 %) (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 16.0^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 64.0^\circ$ ($c = 2.124$, Aceton, 54.6 % optisch rein).

THF, 0 °C; n-BuLi; Lösungsmitteldeprotonierung < 5 min; 131 mg (63 %) (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 15.6^\circ$ ($c = 1.576$, Aceton, 53.2 % optisch rein).

THF; 22 °C, n-BuLi; Lösungsmitteldeprotonierung < 1 min; 143 mg (69 %) (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 15.2^\circ$ ($c = 2.176$, Aceton, 51.9 % optisch rein).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Protonierung (Deuterierung) von optisch aktivem 1-Lithio-1-methyl-2,2-spiro-fluorenyl-cyclopropan (27-Li) nur bei Temperaturen $\leq -95^\circ\text{C}$ mit 100 % Retention erfolgt.

8.6.3 (+)-trans-1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (26t) und
r-1-Deutero-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan
([1-D₁]-26t)

Der Absolutdrehwert von 26t war unbekannt. Die Umsetzung von 261 mg (1.00 mmol) (+)-25t-Br ($[\alpha]_D^{23} = 269.2^\circ$) erfolgte analog zu (+)-2-Br. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei 80 - 90 °C Ölbadtemperatur im Hochvakuum eine Mikrodestillation durchgeführt. Sämtliche Daten der Kohlenwasserstoffe stimmten mit racemischem Material überein (s. 8.5.9).

Ergebnisse der Umsetzungen:

THF, - 70 °C; n-BuLi; 10 min, Methanol; 95 mg (52 %) 26t mit $[\alpha]_{365}^{23} = 104^\circ$ (c = 0.461, Aceton).

THF, $\leq$ - 80 °C, n-BuLi, 105 min, Methanol; 80 mg (44 %) 26t mit $[\alpha]_{365}^{23} = 16^\circ$ (c = 0.966, Aceton).

THF, - 80 °C, t-BuLi, 10 min, Ethanol; 95 mg (52 %) 26t mit $[\alpha]_{365}^{23} = 57.9^\circ$ (c = 0.446, Aceton).

THF, $\leq$ - 80 °C, t-BuLi, 80 min, Ethanol; 100 mg (55 %) 26t mit $[\alpha]_{365}^{23} = 14.8^\circ$ (c = 0.621, Aceton).

THF, < - 80 °C, t-BuLi, 5 min, Ethanol, 97 mg (53 %) 26t mit $[\alpha]_{365}^{23} = 23.1^\circ$ (c = 1.283, Aceton).

THF, - 80 °C, t-BuLi, 25 min, Methanol, 99 mg (55 %) 26t mit $[\alpha]_{365}^{23} = 34.4^\circ$ (c = 1.112, Aceton).

THF, - 80 °C, t-BuLi, 105 min, Methan[D]ol; 103 mg (57 %) [1-D₁]-26t (D > 95 %) mit $[\alpha]_{365}^{23} = 35.2^\circ$ (c = 0.991, Aceton).

THF, $\leq$ - 80 °C; t-BuLi; 15 min, Methan[D]ol; 92 mg (50 %) [2-D₁]-26t (D > 95 %) mit $[\alpha]_{365}^{23} = - 10.4^\circ$ (c = 2.726, Cyclohexan).

THF, - 78 °C; 4 äquiv t-BuLi; 60 min, DCl/D₂O; 97 mg (53 %) [2-D₁]-26t (D > 95 %) mit $[\alpha]_{365}^{23} = 11.5^\circ$ (c = 1.806, Aceton).

THF, - 110 °C; t-BuLi; 15 min, Methan[D]ol; 100 mg (55 %) [1-D₁]-26t (D > 95 %) mit $[\alpha]_{365}^{23} = - 13.2^\circ$ (c = 2.418, Aceton).

THF, 22 °C; t-BuLi, 15 min, Methan[D]ol, 84 mg (46 %) 26t (D < 5 %) mit $[\alpha]_{365}^{23} = 11.1^\circ$ (c = 1.420, Aceton)

8.7 Carboxylierung optisch aktiver Cyclopropyllithium- verbindungen

Optisch aktives 1-Lithio-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropyl-lithium (2-Li) und 1-Lithio-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (27-Li) ließen sich nach Walborsky und Mitarbeitern unabhängig von der Temperatur und vom Lösungsmittel mit 100 % Retention der Konfiguration durch CO₂ carboxylieren.^{26,44)} Die Ausbeute ist allerdings aufgrund der geringen Stabilität tertiärer Cyclopropyllithiumverbindungen stark temperatur- und zeitabhängig.

Für (+)-r-1-Lithio-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan (25t-Li) sollte ebenfalls die Unabhängigkeit der Retention der Konfiguration der Carboxylierung (im Gegensatz zur Protonierung) von der Reaktionstemperatur überprüft werden.

Dazu wurde jeweils 261 mg (1.00 mmol) (+)-25-Br ($[\alpha]_D^{23} = 269.2^\circ$) unter Argon in 5 ml THF gelöst, auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und mit 1.5 ml (2.2 mmol) t-BuLi (Pentan) ins Anion überführt. Anschließend wurde auf eine Hamilton-Gas-Tight-Spritze gezogen und durch eine Serumkappe auf frisch über P₂O₅ bei -180 °C in einen Schlenkkolben kondensiertes CO₂ gespritzt. Nach Entfernung der Kühlung und Verdampfung von überschüssigem CO₂ wurde wie üblich aufgearbeitet und (+)-trans-1-Methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan-carbonsäure (38) aus wenig Aceton umkristallisiert. Farblose, lange Nadeln. Schmp. 189 - 191 °C.

¹H-NMR ([D₆]-Aceton): δ = 1.29 (dd; $\underline{J}$ = 8.0 und 8.0 Hz, 1H), 1.66 (s; 3H, -CH₃), 2.02 (dd; $\underline{J}$ = 8 und 4 Hz, 1H), 2.66 (dd; $\underline{J}$ = 8.0 und 8.0 Hz, 1H), 7.25 - 8.33 (m; 7 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 226 (30, M⁺), 181 (100, M-CO₂H), 166 (24), 165 (39), 153 (24), 152 (21).

IR (KBr): 3440 (breit, OH), 3060, 3015, 2975, 2930 (m), 1685 (s, C=O), 1600, 1510, 1460, 1385 (w), 1322 (m), 1260 (w), 1205 (m), 950, 908, 865, 800 (m), 780 cm⁻¹ (s).

C₁₅H₁₄O₂ (226.3) Ber C 79.62 H 6.24

Geft C 79.41 H 6.17

Ergebnisse der Umsetzungen

THF, - 78 °C, 15 min, CO₂; 109 mg (48 %) (+)-38 mit $[\alpha]_D^{23} = 199.2^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 916.5^\circ$ (c = 2.172, Aceton).

THF; - 100 °C; 40 min, CO₂; 147 mg (65 %) (+)-38 mit $[\alpha]_D^{23} = 201.0^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 939.2^\circ$ (c = 1.464, Aceton).

THF; - 35 °C; 30 min, CO₂; 76 mg (33 %) (+)-38 mit $[\alpha]_D^{23} = 199.7^\circ$ und $[\alpha]_{365}^{23} = 927.9^\circ$ (c = 0.756, Aceton).

8.8 Darstellung weiterer Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Die Synthese von für Vergleichszwecke benötigten Alkyлароматен verlief zum größten Teil nach folgender allgemeiner Vorschrift. Analog zu einem Standardverfahren von Kharasch und Sayles⁵⁶⁾ wurde eine geeignete Aldehyd- bzw. Ketonkomponente mit einer Grignardverbindung umgesetzt und der resultierende Alkohol mittels Eisessig und katalytischer Mengen konz. H₂SO₄ zum Olefin dehydratisiert. Daran schloß sich eine katalytische Hydrierung mit Palladium/Aktivkohle in Ethanol oder Methanol an.

8.8.1 9-n-Propylfluoren (29)

Aus n-Propylmagnesiumbromid und Fluorenon.⁶⁴⁾ Farblose Flüssigkeit in 74 % Ausb., Sdp. 92 - 93 °C/10⁻³ Torr (Lit. ¹⁵⁴⁾ 108 - 110 °C/0.35 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.62 - 1.49$ (m; 5 H mit d, $\underline{J} = 5.8$ Hz bei 0.88), 1.68 - 2.12 (m; 2H), 3.82 (t; $\underline{J} = 5.8$ Hz, 1H), 6.93 - 7.76 (m; 8 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (*I*_{rel}) = 208 (32, M⁺), 179 (14), 166 (32), 165 (100), 82.5 (4).

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber C 92.26 H 7.74
Gef C 91.96 H 7.72

8.8.2 9-Isopropylidenfluoren (33)

Aus 2-Propylmagnesiumbromid und Fluorenon. Farblose Nadeln in 36 % Ausb.; Schmp. 111 - 112 °C aus Methanol.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.38 (s; 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 6.98 - 7.36 (m; 4 Aromaten-H), 7.44 - 7.78 (m; 4 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 206 (48, M^+), 191 (26), 180 (100), 165 (19), 152 (16), 76 (23).

IR (KBr): 3050 (w), 1620, 1443 (m), 780, 728 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3) Ber C 93.16 H 6.84

Gef C 92.99 H 7.02

8.8.3 9-Isopropylfluoren (30)

Durch katalytische Hydrierung von 33. Farblose Nadeln in 89 % Ausb., Schmp. 53 - 54 °C aus Methanol (Lit. ⁶⁴) 54 - 55 °C).

$^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Spektrum stimmten mit den in Lit. ⁶⁴) beschriebenen überein.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (208.3) Ber C 92.26 H 7.74

Gef C 91.99 H 7.74

8.8.4 1,1-Diphenylbutan (54)

Aus n-Propylmagnesiumbromid und Benzophenon. Farblose Flüssigkeit in 46 % Ausb., Sdp. 76 - 78 °C/ 10^{-3} Torr (Lit. ¹⁰⁸) 170 - 172 °C/18 Torr).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmte mit dem in Lit. ¹⁰⁸) beschriebenen überein.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 210 (1, M^+), 148 (23), 105 (100), 91 (13).

IR (Film): 3084, 3062 (m), 3030, 2956, 2930 (s), 2875, 1603 (m), 1494, 1450 (s), 1028 (m), 755, 735, 695 cm^{-1} (s).

$C_{16}H_{18}$ (210.3) Ber C 91.37 H 8.63
Gef C 91.85 H 8.16

8.8.5 1,1-Diphenyl-2-methylpropan (55)

Aus 2-Propylmagnesiumbromid und Benzophenon. Farblose Flüssigkeit in 59 % Ausb., Sdp. 70 - 71 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.83 (d; J = 6.2 Hz, 6H), 2.04 - 2.73 (m; 1H), 3.30 (d; J = 10.5 Hz, 1H), 1.08 (mc; 10 Aromaten-H).
MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 210 (7, M⁺), 168 (100), 167 (92), 152 (18), 91 (18).

IR (Film): 3088, 3064 (w), 3034, 2970, 2956 (m), 2930, 2902 (w), 2870, 1603 (m), 1585 (w), 1495 (s), 1468 (m), 1452 (s), 1384, 1034 (m), 754, 740, 700 cm⁻¹ (s).

$C_{16}H_{18}$ (210.3) Ber C 91.37 H 8.63
Gef C 91.64 H 8.26.

8.8.6 Isobutylbenzol (51)

Aus Isopropylmagnesiumbromid und frisch destilliertem Benzaldehyd in 78 % Ausb. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 51 - 52 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.86 (d; J = 6 Hz, 6H), 1.18 - 2.19 (m; 1H), 2.38 (d; J = 6 Hz, 1H), 7.08 (s; 5 Aromaten-H).
MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 134 (53, M⁺), 91 (100, C₇H₇⁺).

$C_{16}H_{14}$ (134.2) Ber C 89.48 H 10.51
Gef C 89.51 H 10.43.

8.8.7 1-Isobutylnaphthalin (42) und [2-D₁]-1-Isobutylnaphthalin ([2-D₁]-42)

1-Naphthylmagnesiumbromid und Isobutyraldehyd wurden in 36 % Ausb. zu 1-(α)-Naphthyl-2-methylpropen umgesetzt. Farbloses Öl, Sdp. 54 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.63 (d; J = 1.5 Hz, 3H, cis-CH₃), 1.92 (d; J = 1.5 Hz, 3H, trans-CH₃), 6.58 (mc; 1H, Vinyl-H), 7.05 - 8.10 (m; 7 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 182 (91, M⁺), 167 (100), 165 (36), 153 (14).

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber C 92.26 H 7.74

Gef C 92.10 H 7.76

Katalytische Hydrierung lieferte 42 in 77 % Ausb. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 57 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.88 (d; J = 6.5 Hz, 6H, 2xCH₃), 1.98 (mc; 1H, -CH₂), 2.80 (d; J = 6.5 Hz, 2H, -CH₂).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 184 (36, M⁺), 141 (100), 115 (10).

IR (Film): 3060, 3040 (m), 2950, 2920, 2865 (s), 1595, 1510, 1460, 1392, 1379, 1363, 1255, 1160, 1010 (m), 785, 770 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lgε) = 226 (4.4), 255 (3.3) und 265 (3.6) Schultern, 273 (3.7), 283 (3.8), 295 (3.7), 303 (3.0, Schulter), 314 (2.6), 318 (23) und 322 nm (1.7) Schultern,

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber C 91.25 H 8.75

Gef C 91.25 H 8.90

[2-D₁]-42 wurde durch reduktive Ringspaltung aus [1-D₁]-26 hergestellt.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.91 (s; 6H, 2xCH₃), 2.82 (s; 2H, -CH₂), 6.68 - 7.99 (m, 7 Aromaten-H).

GC (PG4000, 2.5 m, T_S = 145 °C): Retentionszeit 26.3 min.

8.8.8 n-Butylnaphthalin (41)

Für die Synthese von 41 gab es bequemere Methoden als die Grignardroute. Gilman¹⁵⁵⁾ stellte 41 durch Erhitzen von 1-Bromnaphthalin und n-BuLi in Ether am Rückfluß dar. Um die Reaktionsdauer zu verkürzen und die Ausbeute zu erhöhen, wurde folgende Methode angewandt.

10.4 g (50.0 mmol) 1-Bromnaphthalin in 50 ml THF wurden unter Eiskühlung mit 50.0 ml (75.0 mmol) n-BuLi (Hexan) versetzt. 30 min nach Beendigung der Zugabe erfolgte durch eine Serumkappe die Einspritzung von 10.0 ml (90.0 mmol) n-Butylbromid, worauf die Lösung sich im Laufe von 2 h entfärbte. Nach üblicher Aufarbeitung wurde im Hochvakuum destilliert. 5.30 g (57 %) farblose Flüssigkeit. Sdp. 77 - 79 °C/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.67 - 1.12 (m; 3H, -CH₃), 1.12 - 1.99 (m; 4H, -CH₂-CH₂-CH₃); 2.74 - 3.15 (m; 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 6.98 - 8.11 (m, 7 Aromaten-H).

IR (Film): 3060, 3040 (w), 2950 (s), 2870, 1595, 1510 (m), 1392, 1010 (w), 791, 782, 772 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lgε) = 227 (5.0), 265 (3.7 Schulter), 273 (3.9), 283 (3.9), 293 (3.8) und 304 (3.0) Schultern, 314 (2.7), 318 nm (2.5).

C₁₄H₆ (184.3) Ber C 91.25 H 8.75

Gef C 90.91 H 8.58

GC (PG4000, 2.5 m, T_s = 145 °C): Retentionszeit 38.2 min.

8.8.9 2-Methyl-1-phenylbutan (58)

Aus Ethylmagnesiumbromid und Phenylaceton. Farblose Flüssigkeit in 51 % Ausb. Sdp. 74 - 75 °C/12 Torr. (Lit. ¹⁵⁶⁾ 90 - 98 °C/20 Torr). Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem in Lit. ¹⁵⁶⁾ angegebenen überein.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 148 (30, M⁺), 92 (100, McLafferty), 91 (67, C₇H₇⁺), 57 (21), 41 (11).

IR (Film): 3080, 3060, 3030, 2960, 2920, 2880, 2850 (s), 1605 (w), 1490, 1460 (m), 1450 (s), 1375 (m), 1055, 1030 (w), 730, 695 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.3) Ber C 89.12 H 10.88

Gef C 88.97 H 10.72.

GC (SE-30, 1.5 m, $T_S = 145^\circ\text{C}$): Die Retentionszeit stimmt mit der von 13tt überein, doch erlauben die ^1H -NMR-Spektren eine quantitative Unterscheidung.

8.8.10 2-Phenylpentan (61)

Aus n-Propylmagnesiumbromid und Acetophenon in 68 % Ausb. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 70 - 71 $^\circ\text{C}/12$ Torr.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.66 - 1.82$ (m; 7H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.21 (d; $\underline{J} = 6.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.63 (q; $\underline{J} = 6.5$ Hz, 1H), 7.08 (s; 5 Aromaten-H).

MS (70eV): m/e (I_{rel}) = 148 (21, M^+), 105 (100), 91 (14).

IR (Film): 3080, 3060 (m), 3024, 2958, 2930, 2875 (s), 1608,

1605 (w), 1492 (m), 1450 (s), 1375 (m), 755, 695 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.3) Ber C 89.12 H 10.88

Gef C 89.21 H 10.78

8.8.11 3-Phenylhexan (57)

Aus n-Propylmagnesiumbromid und Propiophenon. Farblose Flüssigkeit in insgesamt 36 % Ausb. Sdp. 78 - 83 $^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit. ¹⁵⁷) 211 $^\circ\text{C}/760$ Torr). Das IR-Spektrum stimmte mit dem in Lit. ¹⁵⁸) beschriebenen überein.

8.8.12 2-Methyl-3-phenylpentan (62)

Aus Isopropylmagnesiumbromid und Propiophenon. Farblose Flüssigkeit in 56 % Ausb. Sdp. 77 - 82 °C/12 Torr (Lit. ¹⁵⁷) 209 °C/760 Torr, Lit. ¹⁵⁸) 199 °C/760 Torr). Das IR-Spektrum stimmte mit dem in Lit. ¹⁵⁸) angegebenen überein.

8.8.13 4-Methyl-3-phenylhexan (59)

Nachdem die Standardreaktion mit sek. Butylmagnesiumbromid und Propiophenon fast ausschließlich zu Hydridübertragung auf das Keton führte, wurde eine "inverse" Grignard-Reaktion nach dem Verfahren von Swain und Boyles ¹⁵⁹) in Gegenwart von Magnesiumbromid durchgeführt. Übliche Dehydratisierung des Carbinols mit Eisessig und konz. Schwefelsäure bei 100 °C ergab nach Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne in 39 % Ausb. 3,5-Dimethyl-4-phenyl-hexen (4), Sdp. 97 - 98 °C/12 Torr, das mit Palladium/Aktivkohle in Ethanol in 89 % Ausb. katalytisch hydriert wurde. Sdp. 92 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.50 - 1.08 (m; 9H, 3xCH₃), 1.08 - 1.98 (m; 7H, 2xCH₂, 1x CH), 1.98 - 2.50 (m; 1H, Benzyl-H), 7.08 (mc; 5 Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 176 (25, M⁺), 148 (9), 147 (6), 120 (25), 119 (78), 105 (11), 91 (100, C₇H₇⁺).

IR (Film): 3080 (w), 3060 (m), 3025, 2960, 2930, 2875 (s), 1605 (m), 1490, 1460, 1450, 1377 (s), 1060, 1025 (w), 755 (s), 735 (m), 720 (w), 698 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = Schultern bei 218 (3.8), 238 (2.1) und 244 (2.1), 248 (2.3), 253.5 (2.4), 259 (2.4), 261 (2.4), 265 (2.3), 268.5 (2.3).

C₁₃H₂₀ (176.3) Ber C 88.57 H 11.43
Gef C 88.70 H 11.24

8.8.14 9-Methylphenanthren (49)

49 wurde nach Bachmann¹⁶⁰⁾ aus 9-Phenanthrenmagnesiumbromid und Methyljodid in 76 % Ausb. hergestellt. Farblose Kristalle, Schmp. 90 - 91 °C aus Methanol (Lit. ¹⁵³⁾ 90 °C). Die spektralen Daten stimmten mit den in Lit. ¹⁵³⁾ beschriebenen überein.

$C_{15}H_{12}$ (192.3) Ber C 93.71 H 6.29
Gef C 93.75 H 6.43

8.8.15 9,9-Dimethylfluoren (80)

Die Synthese von 80 erfolgte durch zweimalige Methylierung von Fluoren in einer "Eintopf"-Reaktion. 16.6 g (100 mmol) Fluoren in 300 ml THF wurden bei - 30 °C langsam mit 68.0 ml (100 mmol) n-BuLi (Hexan) versetzt. Anschließende Einspritzung von 6.50 ml (100 mmol) Methyljodid entfärbte die Anionlösung fast vollständig. Nach 60 min wurden erneut 68.0 ml (100 mmol) n-BuLi (Hexan) zugetropft und die tiefrote Anionlösung nach 60 min vollständig mit Methyljodid entfärbt. Nach üblicher Aufarbeitung konnten farblose Kristalle in 86 % Ausb. isoliert werden. Schmp. 82 - 84 °C aus Methanol (Lit. ¹⁶¹⁾ 92 - 93 °C).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 1.45 (s; 6H, $2 \times CH_3$), 7.05 - 7.45 (m; 6 Aromaten-H), 7.45 - 7.75 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 194 (54, M^+), 179 (100), 178 (39), 89 (16).

$C_{15}H_{14}$ (194.3) Ber C 92.74 H 7.26
Gef C 92.73 H 7.47

Bei der Schmelzpunktangabe in Lit. ¹⁶¹⁾ muß ein Druckfehler vorliegen.

8.8.16 9-(1-Methyl-1-propenyl)-fluoren (72)

1.50 g (5.00 mmol) 1-Brom-1,2-cis-dimethyl-3,3-spiro-fluorenyl-cyclopropan (69-c-Br) in 5 ml THF wurden unter Argon auf -80°C gekühlt und langsam mit 4.0 ml (7.5 mmol) n-BuLi (Hexan) versetzt. Der Protonierung mit Ethanol nach 1 h folgte die übliche Aufarbeitung. 880 mg (80 %) farblose Kristalle; Schmp. $67 \pm 68^{\circ}\text{C}$ aus Methanol.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.95$ (verbr. s; 3H, $-\text{CH}_3$), 1.71 (verbr. d; $\underline{J} = 6.5$ Hz, 3H, H-C- CH_3), 4.32 (verbr. s; 1H, Allyl-H), 5.74 (verbr. q; $\underline{J} = 6.5$ Hz; 1H, Vinyl-H), 6.92 - 7.45 (m; 6 Aromaten-H), 7.45 - 7.78 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

IR (KBr): 3060, 2970, 2910, 2850 (w), 1448, 1438 (s; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 801 (m), 750, 739, 734 (s), 656 cm^{-1} (m).

UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 259.5 (4.2), 265 (4.3), 267 (4.3), 274 (4.1), 291.5 (3.7), 303 (4.0).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 220 (100, M^+), 206 (12), 205 (75), 203 (11), 166 (19), 165 (79), 28 (36).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ (220.3) Ber C 92.68 H 7.32
Gef C 92.57 H 7.16

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Auskunft darüber gab, ob die beiden Methylgruppen cis oder trans zueinander stehen, wurde das Olefin 72 in das Oxiran 72a überführt.

3.60 g (16.4 mmol) 72, 3.10 g (18.0 mmol) meta-Chlorperbenzoesäure und eine Spatelspitze Natriumdihydrogenphosphat ergaben nach 60 min Rühren in 100 ml Methylenchlorid und Säulenchromatographie über Kieselgel mit Pentan/Ether (80 : 20) nach üblicher Aufarbeitung in 96 % Ausbeute das Expoxid als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.58$ (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 1.30 (d; $\underline{J} = 5.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.14 (q; $\underline{J} = 5.5$ Hz, 1H), 3.42 (s; 1H, Fluorenyl-H-9), 6.88 - 7.41 (m; 6 Aromaten-H), 7.41 - 7.88 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 236 (14, M-H^+), 220 (7), 205 (8), 193 (18), 191 (12), 178 (10), 165 (100).

IR (Film): 3023, 1478 (m), 1449 (s), 1385 (m), 1113, 1083, 1031, 872, 842, 797, 767 (w), 740 (s), 696, 657, 643 cm^{-1} (w).

$C_{17}H_{15}O$ (235.3) Ber C 86.78 H 6.43

Gef C 87.07 H 6.52

Aus diesen Daten ließ sich zwar immer noch keine eindeutige Aussage über die Position der Methylgruppen zueinander machen, doch war immerhin ersichtlich, daß nur eines der beiden möglichen Isomeren vorlag.

8.8.17 9-Butyl-9-(1-Methyl-1-propenyl)-fluoren (73)

100 mg (0.50 mmol) Olefin 72 in 5 ml THF wurden bei 0 °C mit 0.3 ml (0.5 mmol) n-BuLi (Hexan) versetzt. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte durch eine Serumkappe die Einspritzung von 0.6 ml (5.5 mmol) n-Butylbromid zur tiefroten Anionlösung, die sich daraufhin im Verlauf von 5 min entfärbte. Übliche Aufarbeitung nach 10 min und Reinigung über Kieselgel/Pentan ergab 110 mg (88 %) farbloses, zähes Öl.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.20 - 1.39 (m; 7H), 0.89 (d; $\underline{J}$ < 1Hz, 3H, $-CH_3$), 1.67 (d; $\underline{J}$ = 6.5 Hz, 3H, $-CH_3$), 1.88 - 2.30 (m; 2H), 5.81 (q; $\underline{J}$ = 6.5 Hz, 1H, Vinyl-H, jede Linie in Dublett mit $\underline{J}$ < 1Hz aufgespalten), 6.98 - 7.38 (m; 6 Aromaten-H), 7.45 - 7.75 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 276 (29, M^+), 220 (48), 219 (100), 205 (22), 191 (7), 178 (12), 165 (26).

IR (Film): 3060, 3035, 3010 (m), 2955, 2930, 2870, 2860 (s), 1650 (w), 1470, 1463 (m), 1445 (s; $\nu_{C=C}$), 1376, 787 (m), 765, 749, 731 cm^{-1} (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 211.5 (4.5), 215 (4.6), 262 (4.2), 265 (4.2), 275 (4.1), 293 (3.7), 304.5 nm (4.0).

$C_{21}H_{24}$ (276.4) Ber C 91.25 H 8.75

Gef C 90.90 H 8.64

8.8.18 cis- und trans-1,2-Diphenyl-3-methylcyclopropan-carbon-
säure (23c,t)

287 mg (1.00 mmol) 22c-Br wurde analog zu (+)-27-Br (s. 8.7) bei - 60 °C mit 1.5 ml (2.2 mmol) t-BuLi (Pentan) ins Anion überführt und nach 10 min mit CO₂ carboxyliert. 161 mg (64 %) farblose Kristalle von 23c.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (d; J = 6.2 Hz, 3H, -CH₃), 2.03 (mc; 2H), 6.95 - 7.40 (m; 10 Aromaten-H).

C₁₇H₁₆O₂ (2523) Ber C 80.93 H 6.39
Gef C 80.77 H 6.57.

287 mg (1.00 mmol) 22t-Br ergaben auf die gleiche Weise 181 mg (72%) 23t.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (d; J = 5.5 Hz, 3H, -CH₃), 2.27 (mc; 2H), 6.95 - 7.47 (m; 10 Aromaten-H).

8.9 Umsetzungen von Cyclopropylhalogeniden mit Elektronen-
donatoren

Soweit nicht anders vermerkt, wurden bei heterogenen Umsetzungen die Metalle in kleinen Stücken unter Argon in das jeweilige Lösungsmittel eingeschnitten und anschließend die zu untersuchenden Substanzen, ggf. im selben Solvens gelöst, durch eine Serumkappe eingespritzt. Für "normale" Umsetzungen mit Naphthalinradikalanionen wurde das Cyclopropan, in der Regel 1.0 molar in THF, vorgelegt, und die ebenfalls 1.0 molare Naphthalid-Lösung zugegeben. Bei "inversen" Umsetzungen wurde dagegen das Naphthalid vorgelegt und das Cyclopropan zusetropft. "Verdünnte" Umsetzungen sind durch einen Gesamtverdünnungsfaktor (f_{ges}) gekennzeichnet, der sich durch Multiplikation der Verdünnungsfaktoren der Halogenide ($f_{\text{R-Hal}}$) und der Naphthalide ($f_{\text{M}^{\oplus}\text{N}^{\oplus}}$) ergibt (für 1.0 molare Lösungen gilt $f = 1$, für 0.1 molare Lösungen $f = 10$ usw.).

Aufarbeitung: Nach Protonierungen wurde in Ether aufgenommen und solange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die Etherphase kein THF mehr enthielt (5 - 10 mal). Dem Trocknen über Magnesiumsulfat schloß sich entweder gleich in etherischer Lösung eine gaschromatographische Analyse (GC) oder, nach Abrotieren des Lösungsmittels, Destillation bzw. präparative Schicht-Chromatographie (PSC) an.

Bei Carboxylierungen wurde in Zn NaOH aufgenommen, ausgeethert, die Carbonsäure mit konz. Salzsäure ausgefällt und in Ether wieder gelöst. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde abrotiert und Lösungsmittelreste im Hochvakuum entfernt.

8.9.1 8-Hal und Alkalimetallnaphthalide bzw. Alkalimetalle

Naphthalide: Unter Standardbedingungen wurde 1.0 mmol Halogenid in 1 ml THF gelöst und mit 9.0 ml (9.0 mmol) einer 1.0 molaren Naphthalid-Lösung versetzt ($f_{\text{ges}} = 1$). Die Ermittlung der Gesamtausb. an den Reduktionsprodukten 11 erfolgte nach Destillation, die der Isomerenverteilung durch Gaschromatographie (PG4000, 2.5 μ , 125 $^{\circ}\text{C}$). Retentionszeiten: 11c 7.7 min, 11t 8.6 min. Sämtliche Angaben in Relativ-Prozent (rel %) 11c (mit 11c + 11t = 100 %).

Ergebnisse der Umsetzungen:

8c-C1

Lithium, 22 $^{\circ}\text{C}$; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 3.0 mmol Ansatz: Gesamtausb. an 11 352 mg (89 %), 45.7 % 11c (Wiederholungen ergaben 364 mg (92 %) 46.1 % 11c; 285 mg (72 %) 44.9 % 11c; 249 mg (63 %) 45.2 % 11c).

Natrium, 22 $^{\circ}\text{C}$; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 40.3, 40.5, 40.9, 41.2 % 11c; "invers": 40.3 % 11c.

Kalium, 22 $^{\circ}\text{C}$; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 38.6, 29.8, 39.3, 38.9 % 11c; "invers": 40.0 % 11c.

8t-Cl

Lithium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 45.8, 45.3, 46.6,
45.3, 44.4 % llc, "invers": 45.3 % llc.
Natrium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 40.0, 39.7, 40.6 %
llc; "invers": 39.6 % llc.
Kalium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 39.8, 38.7, 39.3 %
llc; "invers": 39.0 % llc.

8c-Br

Lithium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 3.0 mmol, Gesamtausbeute:
309 mg (78 %) 44.0 % llc; 1.00 mmol: 46.1, 44.9, 43.5, 45.7,
44.5 % llc; - 65 °C: 44.4, 44.9 % llc; - 30 °C: 45.1 % llc;
"verdünnt", $f_{\text{ges}} = 100$ (10 x 10): 45.0, 44.3, 44.6 %, "invers":
 $f_{\text{ges}} = 1$: 45.3, 46.1 % llc.
Natrium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 39.0, 39.6, 40.3,
40.1 % llc.
Kalium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 39.0, 38.7, 39.2 % llc.

8t-Br

Lithium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 45.1, 44.6, 43.9,
46.0 % llc; "verdünnt": $f_{\text{ges}} = 100$ (10 x 10): 44.8, 44.3 %
llc; "invers": 45.2 % llc.

8c-I

Lithium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 49.3, 53.0, 51.2 %
llc.
Natrium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 43.6, 41.9, 39.2,
40.8 % llc.
Kalium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 41.9, 41.3, 40.1 %
llc.

8t-I

Lithium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 41.6, 37.8 % 11c
Natrium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 40.7, 43.3 % 11c
Kalium, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1.0 mmol: 41.8, 38.0 % 11c

Alkalimetalle: Nur GC-Analyse; Reaktionszeit: Lithium 20 min, Natrium 60 min; 1.0 molare Halogenidlösung, 100facher Metallüberschuß, 22 °C.

Lithium:

8c-Cl: 44.0, 43.2, 45.0 % 11c; 8t-Cl: 38.3, 39.6, 37.8 % 11c;
8c-Br: 42.1, 44.1 % 11c; 8t-Br: 43.2; 40.7 % 11c; 8c-I: 56.5, 55.5, 57.2 % 11c; 8t-I: 41.3, 38.1 % 11c;

Natrium:

8c-Cl: 57.8, 54.8 % 11c, 8t-Cl: 48.6, 47.4 % 11c; 8c-Br: 44.6, 46.4 % 11c; 8t-Br: 43.0, 39.6 % 11c; 8c-I: 55.4, 56.4 % 11c;
8t-I: 41.2, 37.6 % 11c.

8.9.2 9-Br und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall

Die Gesamtausb. an Reduktionsprodukten 12 wurde wiederum destillativ, die Isomerenverteilung durch GC (SE-30, 1.5 m, 145 °C) bestimmt. Retentionszeiten: 12c 4.9 min; 12t 7.6 min. (Angaben in rel % 12c).

Lithiumnaphthalid: THF, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$, 9c-Br: 44.8, 45.2, 44.3, 44.9, 45.6 % 12c; 9t-Br: 45.1, 44.8, 44.5, 45.6, 45.3 % 12c (Ausbeute an 12 bei 3.0 mmol Ansätzen 61 - 89 %).

Kaliumnaphthalid: THF, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 9c-Br: 39.3, 39.7 % 12c.

Lithiummetall: THF, 22 °C, 30 min: 9c-Br: 51.9, 52.3 % 12c;
9t-Br: 36.1, 36.0 % 12c.

8.9.3 10-Br und Lithiumnaphthalid oder Lithiummetall

Gesamtausb. an Reduktionsprodukten 13 destillativ; Isomerenverteilung durch GC (SE-30, 1.5 m, 145 °C). Retentionszeiten: 13ct 5.5 min; 13tt 6.8 min; (Angaben in rel % 13ct).

Lithiumnaphthalid: THF, 22 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 10ct-Br: 42.0, 41.7, 42.2 % 13ct; 10tt-Br: 41.9, 42.2 % 13ct (Gesamtausb. an 13 bei 3.00 mmol Ansätzen 69 - 85 %).

Lithiummetall: 10ct-Br; THF, - 20 °C 1 h: 39.0, 38.2 % 13ct; 22 °C, 20 min: 38.8 % 13ct; 10tt-Br: THF, - 20 °C, 1 h: 32.9 % 13ct; 22 °C, 20 min: 32.5 % 13ct (Gesamtausb. bei 1.0 mmol Ansätzen 54 - 79 %).

8.9.4 (+)-16-C1 und Lithiumnaphthalid

229 mg (1.00 mmol) (+)-16-C1 ($[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 163.4^{\circ}$, $c = 0.327$ in CHCl_3) in 1 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 1.0 ml (1.0 mmol) Lithiumnaphthalid versetzt und 1 min nach beendeter Zugabe mit CO_2 carboxyliert (s. 8.7). 33 mg (28 % bezogen auf Naphthalid) Carbonsäure 19 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -15.4^{\circ}$ ($c = 0.266$, CHCl_3 , 6.6 % optische Reinheit,⁶¹) Schmp. 166 - 169 °C (roh) (Lit. ⁶¹) (-)-19 Schmp. 150 - 151 °C; (+)-19, Schmp. 170 - 171 °C).

Sämtliche Spektren stimmten mit racemischem Material überein.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238.3) Ber C 80.65 H 5.92

Gef C 80.73 H 5.98

8.9.5 22-Br und Lithiumnaphthalid

287 mg (1.00 mmol) 22c-Br bzw. 22t-Br im 1 ml THF wurden unter Argon auf - 60 °C gekühlt und mit 2.0 ml (2.0 mmol) Lithiumnaphthalid versetzt. 4 min nach beendeter Zugabe wurde mit CO_2 carboxyliert (s. 8.7). Nach üblicher Aufarbeitung wurde ein Ge-

misch der Carbonsäuren 23c und 23t erhalten, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf die Isomerenverteilung untersucht wurde (23c: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.43$, 23t: $\delta_{\text{CH}_3} = 0.98$):

Ergebnisse der Umsetzungen:

22t: 139 mg (55 %) 23 (49 % 23c, 51 % 23t); 192 mg (76 %) 23 (50 % 23c, 50 % 23t), 149 mg (59 %) 23 (48 % 23c, 52 % 23t).
22c: 225 mg (89 %) 23 (71 % 23c, 29 % 23t), 207 mg (82 %) 23 (70 % 23c, 30 % 23t).

8.9.6 Optisch aktives 2-Hal und Naphthalide(mit Verdünnungs-
experimenten)

1.00 mmol 2-Hal in 1.0 bzw. 10 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit der gewünschten Menge Naphthalid-Lösung versetzt und 1 min nach beendeter Zugabe mit Methanol protoniert. Nach üblicher Aufarbeitung erfolgte Mikrodestillation im Wasserstrahlvakuum mit Hilfe einer zerlegbaren Schliffapparatur, wobei zwischen 140 - 160 °C Ölbadtemperatur Naphthalin und ggf. Dihydronaphthalin übergangen. Nach Abkühlung und Reinigung der Apparatur wurde erneut destilliert und bei 180 - 190 °C Badtemperatur 1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropan (3) als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten. Die Messung des Drehwertes erfolgte bei 546 nm in Aceton. Die prozentuale Retention von 3 ergab sich (evtl. nach Korrektur für die optische Reinheit des Ausgangsmaterials) durch Division durch den Referenzdrehwert.²⁶⁾

$$\% \text{ Retention} = \frac{[\alpha]_{546} \text{ der Substanz}}{150.65^\circ}$$

Ergebnisse der Umsetzungen:

a) 0.1 m (+)-2-Cl; 10.0 ml (1.00 mmol) 0.1 m Lithiumnaphthalid; Verdünnungsfaktor $f_{\text{ges}} = 100$; 87.7 mg (42 %) (-)-3; $[\alpha]_{546} \approx -0.1^\circ$ ($c = 1.754$, $\leq 0.1\%$ Retention).

- b) 1.0 m (+)-2-Cl; 9.0 ml (9.0 mmol) 1.0 m Natriumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 1$; 82.5 mg (39.6 %) (-)-3; $[\alpha]_{546} = -1.2^{\circ}$ (c = 1.650, 0.8 % Retention).
- c) 0.1 m (+)-2-Cl; 40.0 ml (4.00 mmol) 0.1 m Natriumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 100$; 133.8 mg (64.2 %) (-)-3; $[\alpha]_{546} = -0.2^{\circ}$ (c = 1.338, 0.1 % Retention).
- d) 0.1 m (+)-2-Cl; 40.0 ml (4.00 mmol) 0.1 m Kaliumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 100$; 54.8 mg (26.3 %) (-)-3; $[\alpha]_{546} = -1.8^{\circ}$ (c = 0.548, 1.2 % Retention).
- e) 0.1 m (-)-2-Br; 2.5 ml (1.0 mmol) 0.4 m Lithiumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 25$; 130 mg (80 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{Korr}} = 22.2^{\circ}$ (c = 3.183, 14.7 % Retention)
- f) 0.1 m (-)-2-Br; 2.5 ml (1.0 mmol) 0.4 m Lithiumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 25$; 150 mg (92 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{Korr}} = 20.2^{\circ}$ (c = 1.635, 13.4 % Retention).
- g) 0.1 m (-)-2-Br; 5.5 ml (2.2 mmol) 0.4 m Lithiumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 25$; 134 mg (82 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{Korr}} = 14.0^{\circ}$ (c = 2.740, 9.2 % Retention).
- h) 0.1 m (-)-2-Br; 2.5 ml (1.0 mmol) 0.4 m Kaliumnaphthalid,
 "tropfenweise" Zugabe; $f_{\text{ges}} = 25$; 119 mg (58 %) (+)-3;
 $[\alpha]_{546}^{\text{Korr}} = 79.6^{\circ}$ (c = 1.993^o; 52.8 % Retention).
- i) 0.1 m (-)-2-Br; 2.5 ml (1.0 mmol) 0.4 m Kaliumnaphthalid,
 Zugabe im "Schuß"; $f_{\text{ges}} = 25$; 114 mg (55 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{Korr}} = 84.8^{\circ}$ (c = 1.458, 56.3 % Retention).
- j) 1.0 m (+)-2-Br; 0.9 ml (0.9 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 1$; Abtrennung von (-)-3 durch PSC (Kieselgel 60/Pent-
 tan, 2 Platten): 93.3 mg (86 %); $[\alpha]_{546}^{23} = -48.4^{\circ}$ (c = 1.866; 32.1 % Retention).
- k) 0.1 m (+)-2-Br; 40.0 ml (4.00 mmol) 0.1 m Kaliumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 100$; 126.8 mg (61 %) (-)-3; $[\alpha]_{546}^{23} = 63.7^{\circ}$ (c = 2.536, 42.3 % Retention).

- l) 1.0 m (-)-2-I; 1.0 ml (1.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 1$; 79.6 mg (38 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{kor}} = 85.1^{\circ}$ ($c = 1.592$,
 56.5 % Retention).
- m) 0.1 m (-)-2-I; 10.0 ml (1.00 mmol) 0.1 m Lithiumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 100$; 97.2 mg (47 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{kor}} = 64.8^{\circ}$ ($c = 1.944$,
 43.0 % Retention).
- n) 1.0 m (-)-2-I; 10.0 ml (10.0 mmol) 1.0 m Natriumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 1$; 103.1 mg (49.5 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{kor}} = 72.7^{\circ}$ ($c =$
 2.062, 48.3 % Retention).
- o) 0.1 m (-)-2-I; 40.0 ml (4.00 mmol) 0.1 m Natriumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 100$; 47.8 mg (46 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{kor}} = 62.7^{\circ}$ ($c =$
 0.478; 41.6 % Retention).
- p) 0.1 m (-)-2-I; 40.0 ml (4.00 mmol) 0.1 m Kaliumnaphthalid;
 $f_{\text{ges}} = 100$, 100.0 mg (48 %) (+)-3; $[\alpha]_{546}^{\text{kor}} = 70.2^{\circ}$ ($c =$
 1.000; 46.6 % Retention).

8.9.7 Optisch aktives 27-Hal und Naphthalide mit (Verdünnungs- experimenten)

27-Hal wurde unter Argon in Tetrahydrofuran gelöst, auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und tropfenweise mit der berechneten Menge Naphthalid-Lösung versetzt. 1 min (Raumtemperatur) bzw. 3 min (-60°C) nach beendeter Zugabe erfolgte die Protonierung (Deuterierung) der roten bis schwarzroten Reaktionslösung mit Methanol (Methan[D]ol). Nach üblicher Aufarbeitung wurde im Hochvakuum bei $60 - 80^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur das Naphthalin abdestilliert und der gelbe bis orange Rückstand mit Pentan verrieben und ungeachtet evtl. ungelöster Anteile über eine 7 cm Kieselgel-40-Säule chromatographiert. Der farblose, pentanlösliche Anteil bestand bei den Umsetzungen mit Lithiumnaphthalid aus Ausgangshalogenid sowie 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (28). Mit Natrium als Gegenion erhielt man als Nebenprodukt 1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan

(32), mit Kalium 9-Isopropylidenfluoren (33). Da 28 bei keiner Temperatur gegenüber dem Reduktionsmittel beständig war, wurde meist mit einem Unterschuß, manchmal jedoch mit einer dem Halogenid entsprechenden Menge an Reduktionsäquivalenten gearbeitet. Die Trennung der Gemische erfolgte durch PSC (Kieselgel-60 PF₂₅₄ + 366) mit Pentan als Laufmittel (3 - 5 mal Entwickeln). Die erste Fraktion bestand aus 28, die zweite aus 32 bzw. 33, die dritte aus Ausgangshalogenid. Alle Verbindungen wurden nach ihrer Eluierung mit Ether aus Methanol umkristallisiert. Die Drehwerte von 28 wurden bei 365 nm und zur Extrapolation der Natrium-D-Linie auch bei 546 und 578 nm in Aceton bestimmt. Die prozentuale Retention ergab sich wiederum durch Division durch die Referenzdrehwerte (s. 8.6.2):

$$\% \text{ Retention} = \frac{[\alpha]_D \text{ der Substanz}}{29.3^\circ} \text{ bzw. } \frac{[\alpha]_{365} \text{ der Substanz}}{121.1^\circ}$$

Auf der Kieselgel-Säule verbliebene Substanz wurde mit CCl₄ eluiert und ergab eine ebenfalls farblose Fraktion, die aus den Kopplungsprodukten der Trimethylenradikalanionen von 28 mit Naphthalid 31a,b bestand.

Schließlich konnten mit Ether noch orangefarbene Polymere herausgewaschen werden. Reaktionen mit Kaliumnaphthalid führten zusätzlich zu einem eigelben in Ether unlöslichen pigmentartigen Farbstoff.

Charakterisierung der Nebenprodukte:

1-Methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (32)

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.15 (d; J ≈ 1.5 Hz, 3H, -CH₃), 6.78 - 7.40 (m; 6 Aromaten- und 1 Vinyl-H), 7.52 - 7.85 (m; 2 para-Fluorenyl-H).

IR (KBr): 3040 (schwache Vinyl C-H-Streckschwingungen), 1795 cm⁻¹ (s; C = C-Streckschwingung)⁶⁵⁾

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 205 (21), 204 (78, M⁺), 203 (100), 202 (57), 189 (51), 187 (20), 165 (39), 101 (22), 39 (26), 32 (48).

Hochauflösung: $^{12}\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ ber. 204.0939 gef. 204.0932

$^{12}\text{C}_{15}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}$ ber. 205.0973 gef. 205.0975.

9-Isopropylidenfluoren (33)

Schmelzpunkt und spektroskopische Daten stimmten mit unabhängig synthetisiertem Material überein (s. 8.8.3).

Die Kopplungsprodukte 31a,b sind in Abschnitt 8.11.6 detailliert beschrieben.

Ergebnisse der Umsetzungen:

- a) 10.0 ml (1.00 mmol) 0.1 m (+)-27-Cl; 2.5 ml (1.0 mmol) 0.4 m Kaliumnaphthalid, Raumtemperatur; "normal", $f_{\text{ges}} = 25$; 23.0 mg (11 %) (+)-28; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 3.6^{\circ}$ ($c = 0.460$, 12.3 % Retention).
- b) 1.0 ml (1.0 mmol) 1.0 m (+)-27-Cl; 2.0 ml (2.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid; Raumtemperatur; "normal"; $f_{\text{ges}} = 1$; 75.6 mg (36 %) 33; kein Ausgangshalogenid, kein 28; die restliche Substanz bestand aus orangegefärbten Polymeren.
- c) 1.0 ml (1.0 mmol) 1.0 m (+)-27-Cl, 1.0 ml (1.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid; Raumtemperatur; "invers", $f_{\text{ges}} = 1$; 166.8 mg (66 %) (+)-27-Cl (100 % Retention); 28.1 mg (14 %) 33; 42.7 mg (21 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 1.3^{\circ}$ ($c = 1.762$, 4.4 % Retention).
- d) 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m (+)-27-Cl; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid, 0°C ; "invers", $f_{\text{ges}} = 1$; 380 mg (50 %) (+)-27-Cl (100 % Ret.); 97 mg (16 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 0.24^{\circ}$ ($= 1.940$, 0.8 % Retention); 32 mg (3 %) 31a,b.
- e) 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid, Raumtemperatur; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 75.3 mg (12 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 12.2^{\circ}$ ($c = 1.506$, 41.6 % Retention). Analogansatz: 60.8 mg (10 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 13.0^{\circ}$ ($c = 1.204$, 44.4 % Retention). Analogansatz: 100.0 mg (16 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 12.2^{\circ}$ ($c = 2.008$; 41.6 % Retention); $[\alpha]_{365}^{23} = 53.8^{\circ}$ (44.4 % Retention); 320 mg (38 %) (+)-27-Br; 220 mg (22 %) 31a,b.

- f) 1.5 ml (1.5 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 1.5 ml (1.5 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid, - 60 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1 min Methanol; 32.8 mg (11 %) (+)-[1-D₁]-28 (D > 95 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 11.8^{\circ}$ (c = 0.655, 40.3 % Retention), $[\alpha]_{365}^{23} = 52.8^{\circ}$ (43.6 % Retention); 170 mg (40 %) (+)-27-Br $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 17.1^{\circ}$ (c = 3.404, 60.2 % Retention).
- g) 1.5 ml (1.5 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid, - 60 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 3 min Methanol; 178.2 mg (57 %) (+)-[1-D₁]-28 (D > 95 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 1.9^{\circ}$ (c = 3.576, 6.5 % Retention); 34.2 mg (8 %) (+)-27-Br; 70.1 mg (14 %) [D₂]-31a,b.
- h) 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid, 0 °C; "invers", $f_{\text{ges}} = 1$; 63.0 mg (10 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 0.19^{\circ}$ (c = 1.260, 0.7 % Retention), 540 mg (63 %) (+)-27-Br; 49.2 mg (5 %) 31a,b.
- i) 1.5 ml (1.5 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Natriumnaphthalid, - 60 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1 min Methanol; 115.6 mg (37 %) (+)-28 $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 16.4^{\circ}$ (c = 2.312, 56.0 % Retention), $[\alpha]_{365}^{23} = 69.5^{\circ}$ (57.4 % Retention); 51.7 mg (17 %) 32, ca. 5 % 31a,b, sonst nur Polymere.
- j) 10.0 ml (1.00 mmol) 0.1 m (+)-27-Br; 2.5 ml (1.0 mmol) 0.4 m Kaliumnaphthalid, 0 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 25$; 35.5 mg (17 %) (+)-28, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 13.3^{\circ}$ (c = 0.710, 45.4 % Retention). Dieser Drehwert ist ein Minimalwert, da laut MS-Spektrum noch etwas Naphthalin enthalten war.
- k) 1.5 ml (1.5 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid, - 60 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 62.4 mg (20 %) (+)-28, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 18.0^{\circ}$ (c = 1.248, 61.4 % Retention); 34.0 mg (8 %) (+)-27-Br; 9.3 mg (3 %) 33. Der Rest bestand aus einem gelben, in Ether unlöslichen, pigmentartigen Farbstoff.
- l) 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid, Raumtemperatur, Zugabe im "Schuß", "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 2 min Methanol; 151.0 mg (18 %) (+)-27-Br (100 %

Retention); 79 mg (13 %) 33 in Form farbloser, langer Nadeln nach Umkristallisieren aus Ether. Der Rest bestand aus orangefarbenen, in Ether löslichen Polymeren.

- m) 1.5 ml (1.5 mmol) 1.0 m (+)-27-Br; 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid, Raumtemperatur, Zugabe im "Schuß"; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 2 min Methanol; 140 mg (45 %) 33; kein (+)-27-Br mehr vorhanden.
- n) 10.0 ml (2.00 mmol) 0.2 m (+)-27-Br, 6.0 ml (6.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid, - 60 °C; "normal", $f_{\text{ges}} = 1$; 1 min Ethanol. Destillation im Hochvakuum ergab nach üblicher Aufarbeitung 88 mg (22 %) farblose Flüssigkeit, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 80 % aus 9-Isopropylfluoren (30) und zu 20 % aus 9-n-Propylfluoren (29) bestand. Der Destillationsrückstand enthielt neben wenig 31a,b nur polymere Produkte.

8.9.8 25-Hal und Alkalimetallnaphthalide sowie Lithiummetalle

Naphthalide: In einer Standardumsetzung wurden jeweils 2.00 mmol 25-Hal unter Argon in 2 ml THF gelöst, auf - 60 °C gekühlt und mit der gewünschten Menge 1.0 molarer Naphthalid-Lösung versetzt ($f_{\text{ges}} = 1$). Bei den Verdünnungsexperimenten wurde 0.50 mmol 25-Hal in 5 ml THF gelöst und mit 22 ml (2.0 mmol) 0.09 molarer Kaliumnaphthalid-Lösung versetzt ($f_{\text{ges}} = 111$). 1 min nach beendeter Zugabe erfolgte Protonierung (Deuterierung) mit Methanol (Methan[D]ol) und nach üblicher Aufarbeitung Mikrodestillation im Hochvakuum (s. 8.9.6). Nach der Entfernung von Naphthalin und Dihydronaphthalin zwischen 60 und 75 °C Ölbadtemperatur, konnten die Cyclopropane 26c,t bei 80 - 90 °C als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Der Deuteriumeinbau wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kontrolliert, während die Bestimmung der Isomerenverteilung von 26c und 26t gaschromatographisch erfolgte (PG4000, 2.5 m, 125 °C). Retentionszeiten: 26c 43.8 min; 26t 49.3 min. Wegen der geringen Substanzmengen bei den Verdünnungsexperimenten wurde auf die Destillation verzichtet und nach dem Aufarbeiten

gleich die etherische Lösung gaschromatographisch analysiert.

- a) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br; 2.0 ml (2.0 mmol) Lithiumnaphthalid, $f_{\text{ges}} = 1$; Methan[D]ol: 94 mg (51 %) [1-D₁]-26 ($D > 95$ %) ($c : t = 39.7 : 60.3$).
- b) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br; 10.0 ml (10.0 mmol) Lithiumnaphthalid, $f_{\text{ges}} = 1$; Methan[D]ol: 231 mg (63 %) [1-D₁]-26 ($D > 95$ %) ($c : t = 39.8 : 60.2$).
- c) 522 mg (2.00 mmol) 25t-Br; 2.0 ml (2.0 mmol) Lithiumnaphthalid, $f_{\text{ges}} = 1$; Methan[D]ol: 183 mg (50 %) [1-D₁]-26 ($D > 95$ %) ($c : t = 39.0 : 61.0$).
- e) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br; 10.0 ml (10.0 mmol) Natriumnaphthalid, $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 216 mg (59 %) 26 ($c : t = 39.9 : 60.1$).
- f) 522 mg (2.00 mmol) 25t-Br; 10.0 ml (10.0 mmol) Natriumnaphthalid, $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 224 mg (61 %) 26 ($c : t = 20.3 : 79.7$).
- g) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br; 2.0 ml (2.0 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 96 mg (52 %) 26 ($c : t = 34.2 : 65.8$). Mit 10.0 ml (10.0 mmol) Kaliumnaphthalid: 231 mg (63 %) 26 ($c : t = 36.4 : 63.6$).
- h) 522 mg (2.00 mmol) 25t-Br; 2.0 ml (2.0 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 108 mg (59 %) 26 ($c : t = 19.2 : 80.8$). Mit 10.0 ml (10.0 mmol) Kaliumnaphthalid: 176 mg (48 %) 26 ($c : t = 21.7 : 78.3$).
- i) 646 mg (2.00 mmol) 25c-I; 8.0 ml (8.0 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 194 mg (53 %) 26 ($c : t = 40.1 : 59.9$).
- j) 646 mg (2.00 mmol) 25t-I; 8.0 ml (8.0 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 169 mg (46 %) 26t (> 95 %).
- k) 131 mg (0.50 mmol) 25c-Br; 22.2 ml (2.00 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 1$; Methanol: 26c : 26t = 29.3 : 70.7.

- l) 131 mg (0.50 mmol) 25t-Br; 22.2 ml (2.00 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 111$; Methanol: 26c : 26t = 10.4 : 89.6.
- m) 166 mg (0.50 mmol) 25c-I; 22.2 ml (2.00 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 111$; Methanol: 26c : 26t = 44.1 : 55.9.
- n) 166 mg (0.50 mmol) 25t-I; 22.2 ml (2.00 mmol) Kaliumnaphthalid; $f_{\text{ges}} = 111$; Methanol: 26t (> 95 %).

Lithiummetall:

- a) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br in 10 ml THF wurde bei - 78 °C mit 69.4 mg (10.0 mmol) Lithiumdraht in kleinen Stücken versetzt und kräftig gerührt. Nach 20 min erfolgte Deuterierung mit Methan[D]ol und Mikrodestillation nach üblicher Aufarbeitung. 341 mg (93 %) [1-D₁]-26 (D-Einbau > 95 %). (c : t = 38.4 : 61.6).
- b) 522 mg (2.00 mmol) 25t-Br wurden wie oben mit Lithium umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nach der Aufarbeitung die Anwesenheit von ca. 30 % 25t-Br sowie [1-D₁]-26 (D-Einbau > 95 %) (c : t = 37.8 : 62.2) an.

8.9.9 69c-Hal und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall

Sämtliche Umsetzungen von 69c-Hal mit Elektronendonatoren in THF führten zu schwarzroten Reaktionslösungen, die sich bei der Protonierung mit Methanol vollständig entfärbten. Übliche Aufarbeitung führte ausschließlich zu Isolierung von Olefin 72. (Reaktionsdauer bei der Umsetzung mit Naphthaliden: 1 min bei Raumtemperatur).

- a) 255 mg (1.00 mmol) 69c-Cl in 2 ml THF; 4.0 ml (4.0 mmol) Lithiumnaphthalid (normale Zugabe); 196 mg (89 %) 72; Lithiumnaphthalid (inverse Zugabe) 152 mg (69 %) 72.

- b) 255 mg (1.00 mmol) 69c-Cl in 2 ml THF; 4.0 ml (4.0 mmol) Kaliumnaphthalid (normale Zugabe) 189 mg (86 %) 72; Kaliumnaphthalid (inverse Zugabe) 167 mg (76 %) 72.
- c) 299 mg (1.00 mmol) 69c-Br in 1 ml THF; 4.0 ml (4.0 mmol) Lithiumnaphthalid (normal) 161 mg (73 %) 72; Lithiumnaphthalid (invers) 152 mg (69 %) 72.
- d) 299 mg (1.00 mmol) 69c-Br in 1 ml THF; 3.0 ml (3.0 mmol) Kaliumnaphthalid (normal) 200 mg (91 %) 72; Kaliumnaphthalid (invers) 183 mg (83 %) 72.
- e) 255 mg (1.00 mmol) 69c-Cl in 5 ml THF; 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht; 105 min, 0 °C: 178 mg (81 %) 72; 60 min, - 75 °C: 152 mg (69 %) 72.
- f) 299 mg (1.00 mmol) 69c-Br in 5 ml THF; 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht; 105 min, 0 °C: 124 mg (57 %) 72; 60 min, - 75 °C: 187 mg (85 %) 72.

8.9.10 74c-Br und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie
Lithiummetall

Die Umsetzungen von 74c-Br mit Naphthaliden in THF ergaben tiefrote Reaktionslösungen, die sich beim Protonieren mit Methanol vollständig entfärbten. Übliche Aufarbeitung führte nach Säulenchromatographie über 7 cm Kieselgel mit Pentan als Eluierungsmittel zu einem farblosen Öl, das laut ¹H-NMR-Spektren aus einem Gemisch der cis/trans-isomeren Cyclopropane 75 bestand. Die Isomerenverteilung ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch nur sehr ungenau abschätzen, doch führte die Umsetzungen mit Kaliumnaphthalid offensichtlich zu mehr 75c und damit mehr Retention der Konfiguration als die Umsetzung mit Lithiumnaphthalid. Ringöffnungsprodukte traten nicht auf.

- a) 301 mg (1.00 mmol) 74c-Br in 2 ml THF; 2.0 ml (2.0 mmol) Lithiumnaphthalid; 1 min, Raumtemperatur: 183 mg (83 %) 75;

3 min, - 68 °C: 141 mg (64 %) 75.

b) 301 mg (1.00 mmol) 74c-Br in 1 ml THF, 4.0 ml (4.0 mmol) Kaliumnaphthalid; 1 min, Raumtemperatur: 139 mg (63 %) 75;
3 min, - 68 °C: 113 mg (51 %) 75.

c) 301 mg (1.00 mmol) 74c-Br in 5 ml THF; 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht; 100 min; 0 °C: 174 mg (79 %) 75.

8.10 Umsetzungen von Cyclopropyllithiumverbindungen mit Elektronendonatoren

8.10.1 Die Lebensdauer von 8c-Li in Tetrahydrofuran

844 mg (4.00 mmol) 8c-Br in 4 ml THF wurden in einem Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gekühlt und mit 5.2 ml (8.0 mmol) vorgekühltem t-Butyllithium (Pentan) versetzt. Zu definierten Zeiten wurde mit Hilfe einer Hamilton-Gas-Tight-Spritze 1 ml der Lösung entnommen und mit Methan[D]ol deuteriert. Die Bestimmung des Deuteriumgehaltes von 11c erfolgte nach üblicher Aufarbeitung massenspektroskopisch. Dabei ergab sich bei 22 °C bereits nach 10 s kein nachweisbarer D-Einbau mehr, während bei - 80 °C nach 23 h noch 62 % Deuterium inkorporiert wurde. Eine längere Versuchsdauer bei dieser Temperatur war wegen der Vereisung der Apparaturen nicht möglich. Brauchbare Zerfallsreihen erhielt man bei - 20 °C und bei - 60 °C (Tab. 24).

Tab. 24: Deuterium-Einbau bei der Deuterierung von 8c-Li in THF

t [min]	10	20	30	40	50	60	70	80
%-D/- 20 °C ^{a)}	78.3	67.5	36.9	20.1	< 5	-	-	-
%-D/- 60 °C	88.1	74.3	61.5	49.2	36.0	25.1	12.0	< 5

a) Durch Vergleich der Molekülpeaks von [1-D₁]-11c und 11c

Mit den Werten aus Tab. 24 ergeben sich Halbwertszeiten von etwa 25 min bei - 20 °C und 40 min bei - 60 °C. Aus den Versuchen folgt weiterhin eine Halbwertszeit < 10s bei 22 °C und > 24 h bei - 80 °C.

8.10.2 Optisch aktives $\underline{2}$ -Li und Lithiumnaphthalid

Zweimal 287 mg (1.00 mmol) $\underline{2}$ -Br ($[\alpha]_D^{25} = 110.5^\circ$) in 2 ml THF wurden bei der gewünschten Reaktionstemperatur mit 1.5 ml (2.2 mmol) t-Butyllithium (Pentan) in das Anion überführt und anschließend ein Ansatz mit Lithiumnaphthalid versetzt. Die Deuterierung mit Methan[D]ol bzw. D₂O erfolgte bei beiden Ansätzen zur gleichen Zeit. Der üblichen Aufarbeitung schloß sich eine Mikrodestillation von $\underline{3}$ im Hochvakuum bei 70 - 80 °C Ölbadtemperatur und nach Messung der Drehwerte bei 546 nm in Aceton (s. 8.9.6) eine ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuterium-Einbaus an.

- a) - 60 °C; 3.0 ml (3.0 mmol) Lithiumnaphthalid 10 min nach der Butyllithium-Zugabe; 60 min Methan[D]ol; 157.9 mg (76 %) $[1-D_1]-\underline{3}$ (D > 95 %) ($[\alpha]_{546}^{23} = -150.25^\circ$, c = 3.158; 99.7 % Retention); Vergleichsansatz ohne Lithiumnaphthalid: 162.8 mg (78 %) $[1-D_1]-\underline{3}$ (D > 95 %) ($[\alpha]_{546}^{23} = -150.4^\circ$, c = 3.024; 99.8 % Retention).
- b) Raumtemperatur; 8.0 ml (8.0 mmol) Lithiumnaphthalid 1 min nach der Butyllithiumzugabe; 15 min D₂O; 111.2 mg (53 %) $\underline{3}$ (D < 5 %) ($[\alpha]_{546}^{23} = -94.4^\circ$, c = 1.112; 63.3 % Retention); Vergleichsansatz ohne Lithiumnaphthalid: 139.4 mg (67 %) $\underline{3}$ (D < 5 %) ($[\alpha]_{546}^{23} = -132.4^\circ$, c = 1.983; 87.9 % Retention).

8.10.3 Optisch aktives $\underline{27}$ -Li und Lithiumnaphthalid

427 mg (1.50 mmol) $\underline{27}$ -Br ($[\alpha]_D^{23} = 28.4^\circ$, 100 % optisch rein) in 3 ml THF wurden bei - 60 °C mit 1.7 ml (3.3 mmol) t-Butyl-

lithium (Pentan) versetzt und 10 min später 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid zugegeben. Nach 30 min erfolgte Deuterierung mit Methan[D]ol und nach üblicher Aufarbeitung sowie Entfernung von Naphthalin und Dihydronaphthalin im Hochvakuum (60 - 80 °C Ölbad), Säulenchromatographie über 7 cm Kieselgel/Pentan. Nach Umkristallisieren aus Methanol konnte 109 mg (35 %) [1-D₁]-28 (D < 95 %) ($[\alpha]_{365}^{23} = 98.5^\circ$, c = 2.177 in Aceton) erhalten werden. Eluierung der Säule mit CCl₄ führte noch zu 106 mg (22 %) ringoffenen Kopplungsprodukten [D₂]-31 als Folgeprodukte von 28 mit Lithiumnaphthalid (s. 8.11.5). Ein Vergleichsansatz ohne Lithiumnaphthalid unter sonst gleichen Bedingungen ergab 145 mg (47 %) [1-D₁]-28 (D > 95 %) ($[\alpha]_{365}^{23} = 96.8^\circ$, c = 1.452 in Aceton).

8.10.4 22-Li und Lithiummetall sowie Lithiumnaphthalid

Jeweils 287 mg (1.00 mmol) 22-Br in 3 ml THF wurden mit 1.5 ml (2.2 mmol) t-Butyllithium (Pentan) bei Raumtemperatur zu 22-Li umgesetzt und anschließend Lithiummetall bzw. Lithiumnaphthalid zugegeben. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde mit CO₂ carboxyliert und die cis/trans-isomeren Carbonsäuren 23 ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert (s. 8.9.5).

- a) 22c-Li; 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht in kleinen Stücken; 10 min CO₂: 91 mg (36 %) 23 (c : t = 79 : 21). Der Kontrollversuch ohne Lithium ergab 98 mg (39 %) 23c mit 100 % Retention der Konfiguration.
- b) 22c-Li; 5.0 ml (5.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid; 1 min CO₂ : 76.0 mg (30 %) 23 (c : t = 91 : 9).
- c) 22t-Li; 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht; 10 min CO₂: 108 mg (43 %) 23t. Der Kontrollversuch ohne Lithium führte zu 73.0 mg (29 %) 23t mit ebenfalls 100 % Retention der Konfiguration.

8.10.5 25-Li und Lithium- bzw. Kaliumnaphthalid sowie Lithiummetall

- a) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br in 10 ml THF wurden bei $- 50^{\circ}\text{C}$ mit 2.8 ml (4.4 mmol) t-Butyllithium versetzt und nach 10 min 5.0 ml (5.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid zu der ziegelroten Anionlösung gegeben. Nun erfolgte keine weitere Trockeneiszugabe zum Aceton-Kühlbad mehr, so daß die Reaktionslösung sich innerhalb von 5 h auf 0°C erwärmte. Deuterierung mit D_2O und Mikrodestillation im Hochvakuum (s. 8.9.6) führte zu 204 mg (56 %) einer farblosen Kohlenwasserstoff-Fraktion, die laut ^1H -NMR-Spektrum aus zu ca. 40 % an C-1-deutერიertem 26c und 26t sowie $[1-\text{D}_1]$ -41 und $[1-\text{D}_1]$ -42 ($\text{D} > 95\%$) bestand. Die GC-Analyse (PG4000, 2.5 m, 145°C) ergab nach steigenden Retentionszeiten folgende Produktverteilung, die durch Peakvergrößerung mit authentischem Material bestätigt wurde: 14.8 % 42, 3.6 % 41, 17.7 % 26c und 63.9 % 26t.
- b) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br in 2 ml THF wurden bei $- 50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (Kryostat) mit 2.8 ml (4.4 mmol) t-Butyllithium (Pentan) versetzt und nach 10 min 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Kaliumnaphthalid zugegeben. Nach 18 h wurde die Hälfte der Reaktionslösung mit einer Spritze abgezogen und mit Methan[D]ol deuteriert. Übliche Aufarbeitung und Mikrodestillation ergab 58.0 mg (32 %) $[1-\text{D}_1]$ -26 mit einem Deuteriumgehalt von ca. 75 % (^1H -NMR-Spektrum) und einer Isomerenverteilung von 26c : 26t = 69.3 : 30.7 (GC). Deuterierung der restlichen Lösung nach 42 h führte zu 77.0 mg (42 %). $[1-\text{D}_1]$ -26, das nur noch ca. 25 % Deuterium enthielt und aus 26c : 26t = 36 : 64 bestand. Ringöffnungsprodukte ließen sich nicht nachweisen.
- c) Zwei weitere Ansätze mit jeweils 4 Äquivalenten Lithium- und Kaliumnaphthalid, die bei $- 80^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wurden, ergaben ausschließlich $[1-\text{D}_1]$ -26c ($\text{D} > 95\%$) mit 100 % Retention der Konfiguration.
- d) 522 mg (2.00 mmol) 25c-Br in 10 ml THF wurden bei $- 60^{\circ}\text{C}$ mit 2.8 ml (4.4 mmol) t-Butyllithium in 25c-Li überführt und

10 min später 139 mg (20.0 mmol) Lithiumdraht in kleinen Stücken zu der gelbroten Reaktionslösung zugeschnitten. Dabei breitete sich von der Metalloberfläche ausgehend langsam eine Violettfärbung aus, die nach 10 min in die tiefgrüne Farbe der Naphthalinradikalanionen umschlug. Als die Farbe sich nach 1 h nach schwarzviolett hin langsam zu ändern begann (Dianion), wurde mit Methan[D]ol unter kompletter Entfärbung der Reaktionslösung deuteriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Entfernung von Naphthalin und Dihydronaphthalin im Hochvakuum (40 - 60 °C Ölbad) wurde der gelbe Rückstand in Pentan aufgenommen und über 7 cm Kieselgel zu 230 mg (69 %) eines farblosen zähen Öls chromatographiert, dessen komplexes ¹H-NMR-Spektrum die Anwesenheit von ca. 20 % [1-D₁]-26c und 80 % [1-D₁]-26t, die jeweils zu etwa 40 % im Naphthylring reduziert waren, verriet. Das Öl wurde in 10 ml Toluol aufgenommen und zusammen mit 500 mg (4.50 mmol) Benzochinon 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung zeigte das ¹H-NMR-Spektrum neben Hydrochinon und Chinon die Anwesenheit von 80 ± 3 % [1-D₁]-26t sowie 20 ± 3 % [1-D₁]-26c an.

- e) 261 mg (1.00 mmol) 25t-Br wurde bei - 80 °C mit 1.4 ml (2.2 mmol) t-Butyllithium tropfenweise versetzt, wobei sich die im Unterschied zu 25c-Li bereits tiefgrüne Lösung von 25t-Li bildete. Zugabe von 69.4 mg (10.0 mmol) Lithium und Protonierung nach 1 h mit Methanol führte nach der Aufarbeitung wie bei d) zu 139 mg (76 %) farblosem Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum aus einem Gemisch der Naphthyl- und Dihydronaphthylcyclopropane (26, 26-H₂) bestand. Aufnahme in 5 ml Toluol und Erhitzen mit 250 mg (2.30 mmol) Benzochinon 3 h am Rückfluß führte zu 80 ± 5 % 26t und 20 ± 5 % 26c (¹H-NMR-Spektrum).

8.10.6 45-Li und Lithium- bzw. Kaliummetall

Für die nachfolgenden Umsetzungen wurden jeweils 271 mg (1.00 mmol) exo-45-Br in 10 ml THF bei - 60 °C mit 1.4 ml (2.2 mmol)

t-Butyllithium (Pentan) versetzt und 10 min nach beendeter Zugabe die Elektronendonatoren zu der schwachgelben Anionlösung gegeben. Dabei breitete sich innerhalb von 5 - 15 min eine von der Metalloberfläche ausgehende tief-türkisblaue Färbung aus, die beim Protonieren verschwand. Der üblichen Aufarbeitung schloß sich eine ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der Produktverteilung an. n-Butyllithium war für den Halogenmetallaustausch ungeeignet, da es zu mehrfach butyliertem Dibenzo[a,c]norcaran führte.

- a) 64.9 mg (10.0 mmol) Lithiumdraht in Form kleiner Stücke; 30 min Ethanol; 146 mg (76 %) 48; keinerlei Ringöffnungsprodukte.
- b) Analogansatz; 90 min Ethanol; 165 mg (86 %) farbloses Öl, das zu 51 % aus 48 und zu 49 % aus 49 besteht.
- c) Analogansatz; 4 h Ethanol; 137 mg (71 %) 49, kein 48 mehr nachweisbar.
- d) 391 mg (10.0 mmol) Kalium; 135 min Isopropanol; 152 mg (79 %) 49.

Allen Versuchen gemeinsam war das Fehlen weiterer Produkte, insbesondere konnte weder 9-Methyl-9,10-dihydrophenanthren (49-H₂) noch Dibenzocyclo-hepten (47) nachgewiesen werden.⁶⁰⁾

8.10.7 Versuche zur Isomerisierung von 8-, 9- und 10-Li mit Lithiumnaphthalid, bzw. Lithiummetall

Jeweils 2.00 mmol des entsprechenden Bromids wurden bei der gewünschten Temperatur mit 2.8 ml (4.4 mmol) t-Butyllithium (Pentan) versetzt und 10 min später Lithiummetall bzw. Lithiumnaphthalid zu der gelbroten Anionlösung gegeben. Der Protonierung (Deuterierung) mit Methanol (Methan[D]ol) schloß sich eine GC-Analyse der Kohlenwasserstoffe an. In einigen Fällen wurde der Deuteriumeinbau massenspektroskopisch ermittelt. Es zeigte sich,

daß keine der Cyclopropyllithiumverbindungen zwischen -80°C und -20°C mit den Elektronendonatoren isomerisierte.

a) 8c-Li: 10.0 ml (10.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid, -80°C , 24 h Methan[D]ol 209 mg (79 %) [1-D₁]-11c ($D \approx 50\%$) GC-Analyse (PG4000, 2.5 m, 125°C) 100 % 11c; 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht; -80°C ; 24 h Methanol; isomerenreines 11c (GC).

10.0 ml (10.0 mmol) 1.0 m Lithiumnaphthalid; Aufwärmen innerhalb 8 h von -80°C auf -20°C ; Methan[D]ol; isomerenreines 11c ($D < 5\%$). 694 mg (100 mmol) Lithiumdraht; Aufwärmen innerhalb 8 h von -80°C auf -20°C ; Ethanol; isomerenreines 11c ($D < 5\%$).

b) 9c-Li (78.5 % isomerenrein neben 9t-Li) wurde analog 8c-Li umgesetzt. GC-Analyse (SE-30, 1.5 m, 145°C) ergab in jedem Fall die Cyclopropane 12 mit 100 % Retention der Konfiguration.

c) 10ct-Li wurde ebenfalls analog zu 8c-Li umgesetzt. GC-Analyse (SE-30, 1.5 m, 145°C) ergab stets 13ct mit 100 % Retention der Konfiguration.

8.10.8 5c-Li und Lithiummetall bei -20°C

394 mg (2.00 mmol) 5c-Br in 5 ml THF wurden unter Argon auf -20°C gekühlt (Kryostat) und 347 mg (50.0 mmol) Lithiumdraht in kleine Stücke zugeschnitten. Nach 8 stdg. kräftigem Rühren erfolgte Carboxylierung mit CO_2 (s. 8.7). Nach üblicher Aufarbeitung konnten 152 mg (47 %) cis-2-Phenylcyclopropan-carbonsäure isoliert werden. Schmp. $105 - 107^{\circ}\text{C}$ aus Pentan (Lit. ¹⁶³) $106.5 - 107^{\circ}\text{C}$). Die spektralen Daten stimmten mit unabhängig synthetisiertem Material überein.¹⁶³⁾

8.11 Umsetzungen von Cyclopropankohlenwasserstoffen mit Elektronendonatoren in homogener Phase

8.11.1 Daten zur Kinetik der Isomerisierung von [1-D₁]-26 mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran

Die ausführliche Behandlung dieser Isomerisierung in Kapitel 5.1.2 erlaubt eine Beschränkung auf rein experimentelle Angaben. In einer Standardreaktion wurden 300 mg (1.60 mmol) [1-D₁]-26c,t unter Argon in 10 ml THF gelöst, in einem Kryostaten (UK 80 DW, Firma Lauda) mindestens 1 - 2 h thermostatisiert und mit 4.9 ml (4.9 mmol) 1.0 molarer, ebenfalls auf Reaktionstemperatur gebrachter Kaliumnaphthalid-Lösung versetzt. Zu definierten Zeiten erfolgten Probeentnahmen à 0.5 ml. Der Protonierung mit 0.5 ml Methanol in 10 ml Ether schloß sich 3maliges Ausschütteln mit Wasser und nach Zugabe von Magnesiumsulfat gaschromatographische Analyse (PG4000, 2.5 m, 125 °C) an. Dabei ergaben sich folgende Retentionszeiten: [2-D₁]-42 26.6 min; [3-D₁]-41 38.7 min; [1-D₁]-26c 43.8 min; [1-D₁]-26t 49.3 min.

Die Chromatogramme wurden 3mal fotokopiert, ausgeschnitten und nach Trocknung über Calciumchlorid gewogen. Der Fehler betrug bei diesem Verfahren ± 1.5 %.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen [26c,t]_∞^{*} wurden mehrmals je 300 mg (1.60 mmol) 26c (82.5 % isomerenrein neben 26t) mit 4.9 ml (4.9 mmol) Kaliumnaphthalid umgesetzt und nach der gewünschten Reaktionszeit mit Methan[D]ol deuteriert. Der üblichen Aufarbeitung schloß sich eine Mikrodestillation im Hochvakuum (s. 8.9.8) sowie eine gaschromatographische Analyse an:

a) 14 h, - 50 °C: 228 mg (76 %) 26 (c : t = 13.9 : 86.1).

b) 7 h, - 40 °C: 177 mg (59 %) 26 (c : t = 14.6 : 85.4).

c) 6 h, - 45 °C: 189 mg (63 %) 26 (c : t = 15.0 : 85.0).

* Angaben zur Deuterierung werden hier und im Folgenden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

- d) 2 h, - 10 °C: 156 mg (52 %) eines Gemisches, das neben 26c und 26t im Verhältnis 15 : 85 auch 41 und 42 enthielt.
- e) 48 h; - 50 °C: 198 mg (66 %) 26 (c : t = 14.7 : 85.3) 41 und 42 waren gaschromatographisch nicht nachweisbar.
- f) 12 h; 22 °C: 138 mg (46 %) farblose, ölige Flüssigkeit, die laut GC zu 68.4 % aus 41 und zu 31.6 % aus 42 bestand. 26 war nicht mehr enthalten.
- g) Wiederholung von (f) mit 26t (> 95 % isomerenrein) als Ausgangskohlenwasserstoff führte zu 111 mg (37 %) eines Gemisches aus 69.3 % 41 und 30.7 % 42. Cyclopropan 26 konnte wiederum nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. Da die prozentualen Anteile an 26c und 26t sich zu 100 % addieren, sind nur Werte für das trans-Isomer 26t angeführt. Für die Anfangskonzentration gilt jeweils $[\underline{26t}]_0 = 17.5 \%$; die Gleichgewichtskonzentration beträgt $[\underline{26t}]_\infty = 85.5 \%$.

$\lg \frac{[\underline{26t}]_0 - [\underline{26t}]_\infty}{[\underline{26t}]_t - [\underline{26t}]_\infty}$ wird durch $\lg C$ abgekürzt.

Tab. 25a: Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in THF bei - 25 °C

t min	$[\underline{26t}] \%$	$\lg C$
0	17.5	0.000
30	27.2	0.067
60	33.0	0.112
90	40.8	0.182
120	44.7	0.222
150	46.3	0.239
180	52.7	0.317
210	57.6	0.387
240	61.4	0.451
270	62.8	0.477

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.0017 \cdot t + 0.0060$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9957$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{248}^I = 6.84 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 25b: Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei - 15 °C

t min	[<u>26t</u>] %	lg C
0	17.5	0.000
20	29.2	0.082
40	38.2	0.158
60	45.9	0.235
80	53.4	0.326

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.0040 \cdot t + 0.0008$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9995$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{258}^I = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 25c: Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei 7 °C

t min	[<u>26t</u>] %	lg C
0	17.5	0.000
4	37.3	0.150
5	42.0	0.194
6	46.0	0.236
7	47.7	0.255
8	53.1	0.322
9	54.8	0.345
10	57.1	0.379
12	66.2	0.547

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.0428 \cdot t + 0.0205$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9859$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{280}^I = 1.66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 25d: Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei 15 °C

t min	[<u>26t</u>] %	lg C
0	17.5	0.000
1	30.3	0.091
2	45.1	0.226
3	53.9	0.333
4	62.3	0.467
5	69.5	0.628
6	75.1	0.815
7	77.5	0.929
8	78.6	0.994

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.1327 \cdot t + 0.0328$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9962$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{288}^I = 5.09 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 25e: Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in 2-Methyl-tetrahydrofuran (2MeTHF) bei 7 °C

t h	[<u>26t</u>] %	lg C
0	17.5	0.000
2	18.8	0.008
7	22.2	0.035
14	25.9	0.057
18	27.6	0.070
21	30.7	0.094
24	30.2	0.089
27	33.9	0.119

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.0041 \cdot t + 0.0009$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9894$$

Gleichgewichtskonstante:

$$k_{280}^I (2\text{MeTHF}) = 2.63 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran dienten die Werte in Tab. 26.

Tab. 26: Geschwindigkeitskonstanten bei der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in THF

$k^I \text{ s}^{-1}$	$\lg k^I$	T °C	T K	$1/T \text{ K}^{-1} \cdot 10^{-3}$
$5.09 \cdot 10^{-3}$	- 2.293	15	288	3.47
$1.66 \cdot 10^{-3}$	- 2.780	7	280	3.57
$1.55 \cdot 10^{-4}$	- 3.810	- 15	258	3.87
$6.84 \cdot 10^{-5}$	- 4.165	- 25	248	4.03

Regressionsgerade: $\lg k_T^I = 9.2067 - 3338.3325 \cdot \frac{1}{T}$

Korrelationskoeffizient: $r = 0.9939$

Schließlich wurde auch das trans-Isomer 26t mit Kaliumnaphthalid in THF isomerisiert.

Tab. 27: Isomerisierung von 26t mit Kaliumnaphthalid in THF
bei - 5 °C

t min	[<u>26t</u>] %	lg C
0	95.5	0.000
1	94.1	0.020
12	90.9	0.222
14	90.1	0.292
20	89.2	0.386
30	88.3	0.507
40	87.4	0.670

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.01680 \cdot t + 0.0197$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9952$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{268}^{II} = 6.45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

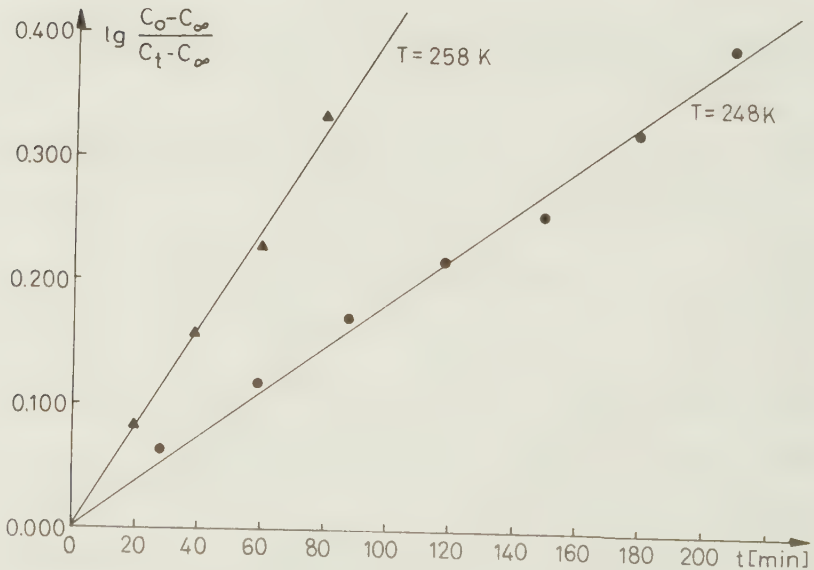


Abb. 6a: Kinetik der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid
in THF bei - 25 °C und - 15 °C.

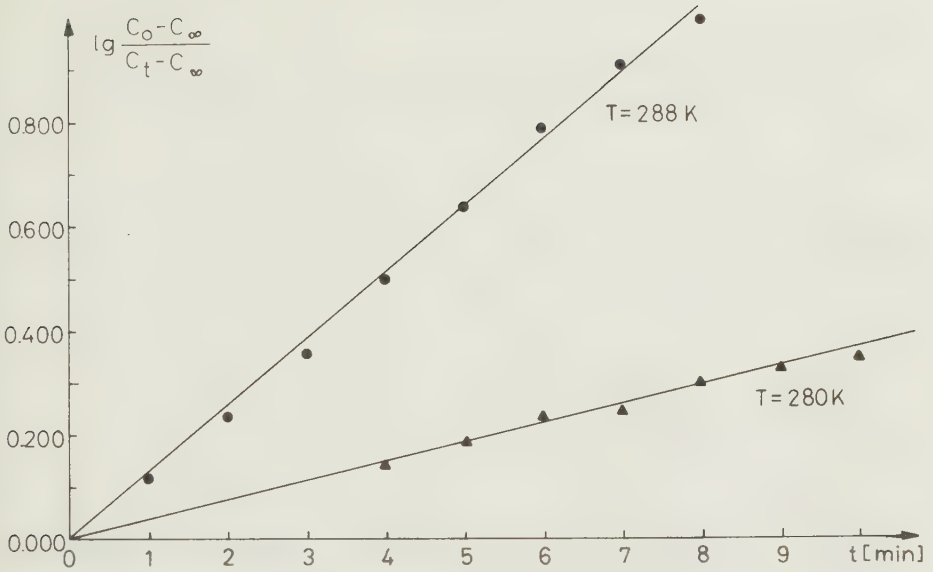


Abb. 6b: Kinetik der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in THF bei 7 °C und 15 °C.

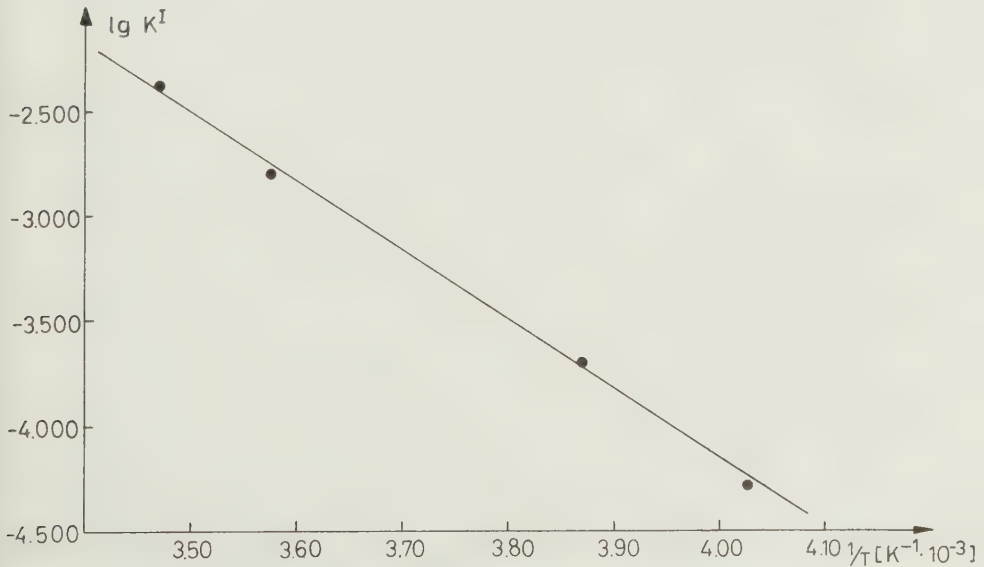


Abb 6c: Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten bei der Isomerisierung 26c mit Kaliumnaphthalid in THF

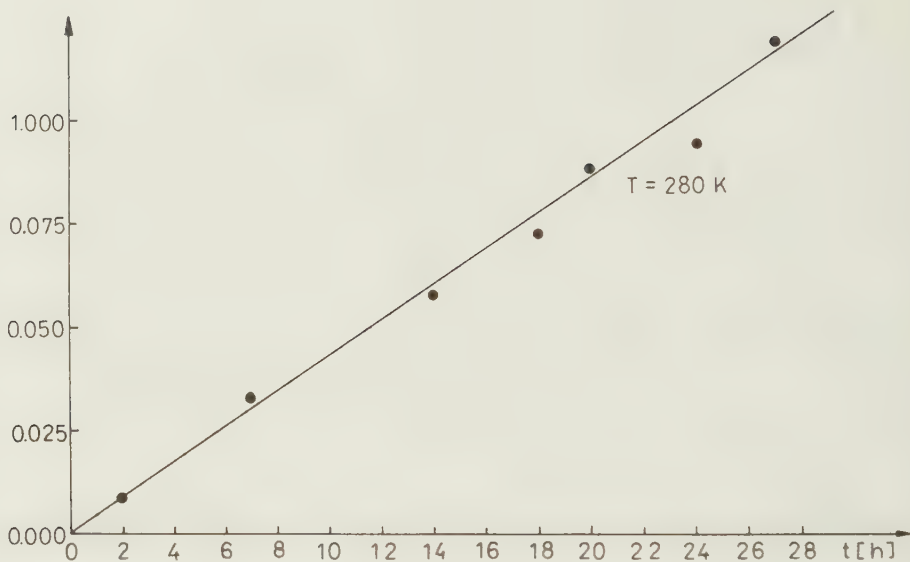


Abb. 6d: Kinetik der Isomerisierung von 26c mit Kaliumnaphthalid in 2MeTHF bei 7 °C.

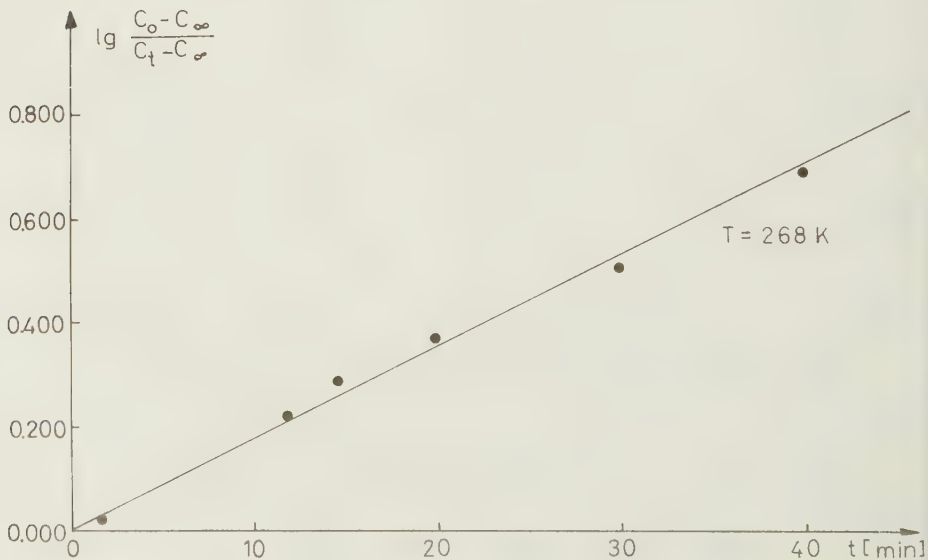


Abb. 6e: Kinetik der Isomerisierung von 26t mit Kaliumnaphthalid in THF bei - 5 °C.

8.11.2 Daten zur Kinetik der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran

Die Kinetik der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in Tetrahydrofuran (s. 5.3) wurde analog zu derjenigen von 26c durchgeführt (8.11.1). Die theoretischen Grundlagen sind Kapitel 5.1.2.1 zu entnehmen, so daß hier nur experimentelle Angaben gemacht werden.

Zur Ermittlung des Gleichgewichtsgemisches von 11c und 11t wurden 132 mg (1.00 mmol) 11c (> 95 % isomerenrein) in 2 ml THF mit 5.0 ml (5.0 mmol) Kaliumnaphthalid versetzt und 10 d bei 22 °C gerührt. Nach 4 d wurde eine Probe à 0.5 ml gezogen, mit Methanol protoniert und nach üblicher Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert (PG4000, 2.5 m 125 °C). Dabei ergab sich ein 48 : 52 Verhältnis zwischen 11c und 11t. Protonierung des restlichen Ansatzes nach 10 d und Mikrodestillation im Wasserstrahlvakuum führte bei einer Badtemperatur von 60 - 70 °C zu 78.0 mg (59 %) einer farblosen Fraktion, die laut ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich aus dem trans-Isomer 11t bestand. Die elektronische Integration des Gaschromatogramms ergab 19 % 11c neben 81 % 11t. Mehrmalige Wiederholung dieses Versuchs zeigte eine Gleichgewichts-Konzentration von 85.5 ± 2.5 % 11t an. Für die Kinetik wurden jeweils 132 mg (1.00 mmol) 11c (86.8 % isomerenrein laut 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum) in 5 ml THF gelöst und in Analogie zu dem in Abschnitt 8.11.1 beschriebenen Verfahren mit 5.0 ml (5.0 mmol) Kaliumnaphthalid versetzt. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte durch elektronische Integration. Der Fehler betrug ± 2.5 %. Die Temperatur-Konstanz betrug ± 1 °C. Besonders bei Temperaturen ≥ 60 °C traten sehr bald die Ringöffnungsprodukte 50 und 51 in Erscheinung, die sich durch Peakvergrößerung mit authentischem Material nachweisen ließen. Für die Kinetik wurden nur solange Meßwerte registriert, bis der Gesamtanteil an 50 und 51 10 % nicht überstieg. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tab. 28 zusammengefaßt.

$\lg \frac{[\underline{11t}]_0 - [\underline{11t}]_\infty}{[\underline{11t}]_t - [\underline{11t}]_\infty}$ wird wiederum durch $\lg C$ abgekürzt.

Tab. 28a: Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei 30 °C

t h	[<u>11t</u>] %	lgC
0	13.2	0.000
9	15.0	0.011
27	23.8	0.069
48	27.0	0.092
56	36.9	0.173
72	46.3	0.266

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.003456 \cdot t - 0.0203$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9535$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{303} = 2.21 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 28b: Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei 40 °C

t h	[<u>11t</u>] %	lgC
0	13.2	0.000
5	15.1	0.012
8	17.9	0.099
10	15.7	0.015
16	19.8	0.042
19	33.4	0.142
20	40.0	0.201
23	35.3	0.158
24	37.6	0.179
25	39.4	0.195
27	42.1	0.222
29	41.6	0.217
31	46.0	0.263

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.00857 \cdot t - 0.0221$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9234$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{313} = 5.48 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 28c: Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei 50 °C

t h	[<u>11t</u>] %	lgC
0	13.2	0.000
1	20.7	0.048
2	26.0	0.085
4	36.7	0.171
6	41.8	0.219
8	46.3	0.266

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.0333 \cdot t + 0.0149$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9905$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{323} = 2.13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 28d: Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid in THF
bei 60 °C

t h	[<u>11t</u>] %	lgC
0	13.2	0.000
1.5	17.5	0.027
3	31.9	0.130
4	41.0	0.211
5	47.7	0.282
6	53.4	0.353

Regressionsgerade:

$$\lg C = 0.0620 \cdot t - 0.0344$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.9850$$

Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{333} = 3.97 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 29: Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 11c
mit Kaliumnaphthalid in THF

$k \text{ s}^{-1}$	lgk	T °C	T K	$1/T \text{ K}^{-1} \cdot 10^{-3}$
$2.21 \cdot 10^{-6}$	- 5.66	30	303	3.299
$5.48 \cdot 10^{-6}$	- 5.26	40	313	3.193
$2.13 \cdot 10^{-5}$	- 4.67	50	323	3.095
$3.97 \cdot 10^{-5}$	- 4.40	60	333	3.002

Regressionsgerade: $\lg k = 8.85 - 4396.88 \cdot \frac{1}{T}$

Korrelationskoeffizient: $r = 0.9924$

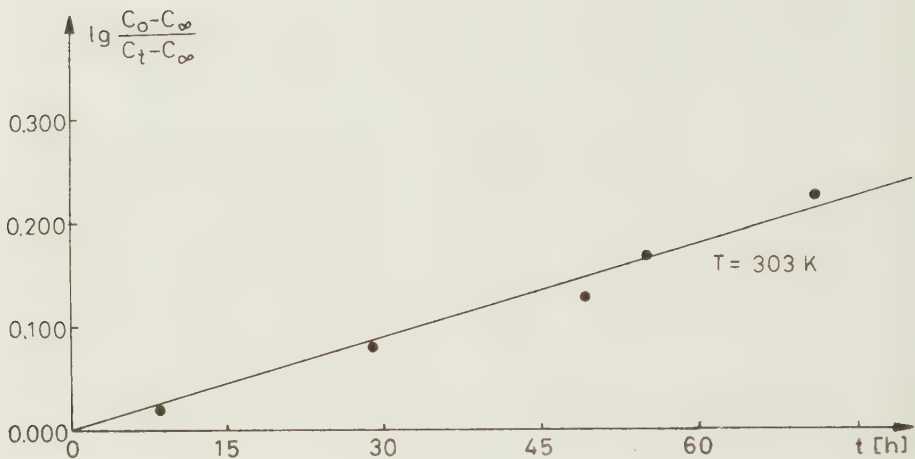


Abb. 7a: Kinetik der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid bei 30°C

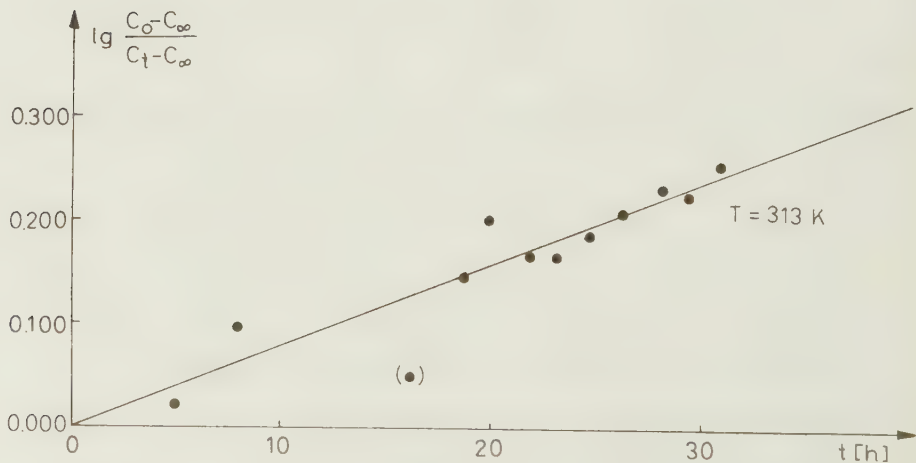


Abb. 7b: Kinetik der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid bei 40°C

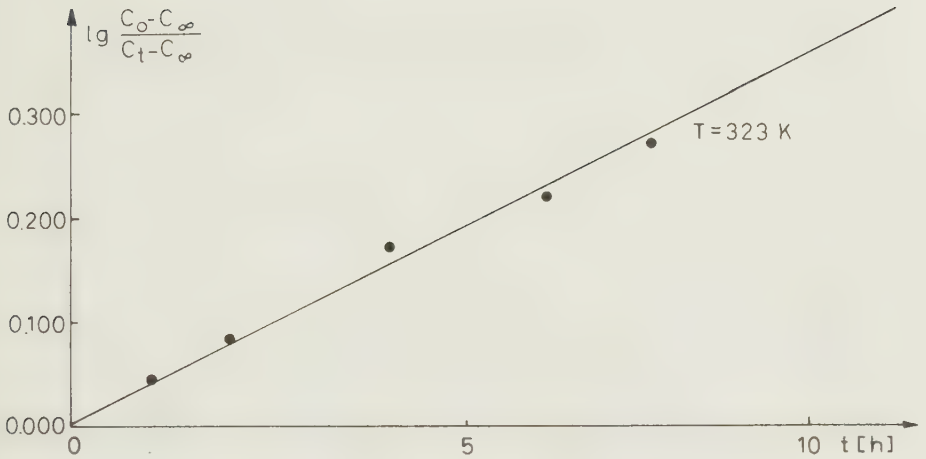


Abb. 7c: Kinetik der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid bei 50 °C

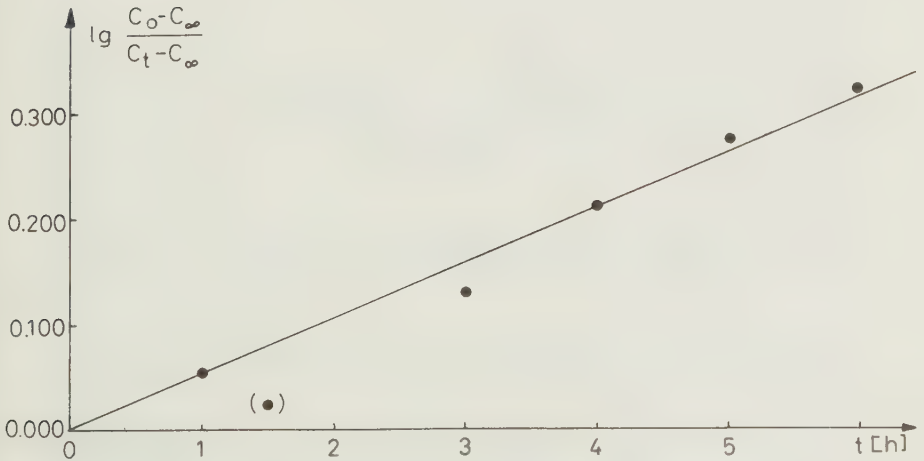


Abb. 7d: Kinetik der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid bei 60 °C

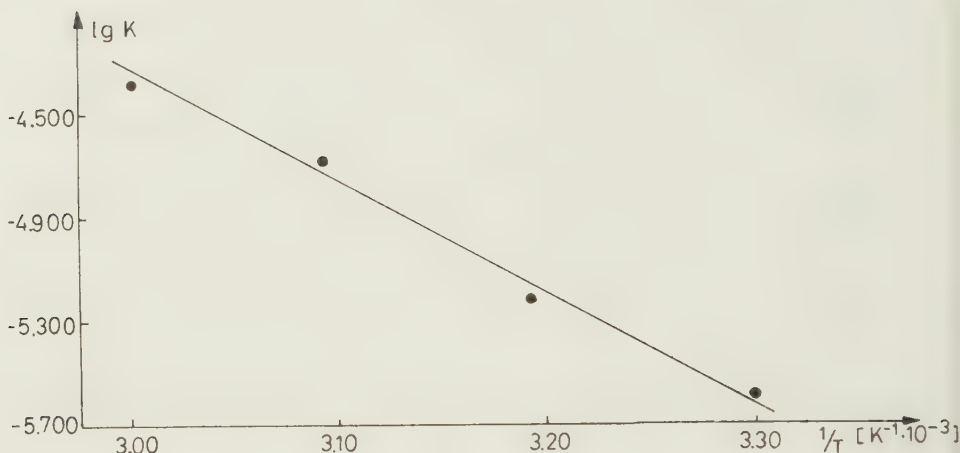


Abb. 7e: Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten bei der Isomerisierung von 11c mit Kaliumnaphthalid

Im Anschluß an die Kinetik wurden sämtliche GC-Proben sowie die Restlösungen vereinigt, wie üblich aufgearbeitet und einer Mikrodestillation im Wasserstrahlvakuum unterzogen. Bis 90 °C Ölbadtemperatur wurden 396 mg einer farblosen, flüssigen Fraktion erhalten, die laut GC (PG4000, 2.5 m, 125 °C) neben den Cyclopropanen 11 und den Butylbenzolen 50 und 51 auch geringe Anteile (< 10 %) an 3-Phenylhexan (57) enthielt, wie Peakvergrößerung mit authentischem Material zeigte.

8.11.3 Versuch der Isomerisierung von 12 mit Kaliumnaphthalid

Jeweils 146 mg (1.00 mmol) eines Gemisches aus 78 % 12c und 22 % 12t bzw. 25 % 12c und 75 % 12t wurden in 2 ml THF gelöst und mit 4.0 ml (4.0 mmol) Kaliumnaphthalidlösung versetzt. Nach 10 d wurde mit Methanol protoniert, wie üblich aufgearbeitet und bei 60 - 70 °C Badtemperatur einer Mikrodestillation unterzogen. Man erhielt 121 mg (83 %) bzw. 105 mg (72 %) farblose

Flüssigkeit, die laut GC-Analyse (SE-30, 1.5 m, 145 °C) in beiden Fällen 12c und 12t mit 100 % Retention der Konfiguration enthielt.

8.11.4 13ct und Kaliumnaphthalid

146 mg (1.00 mmol) 13ct (91 % isomerenrein neben 13tt) in 2 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 5.0 ml (5.0 mmol) Kaliumnaphthalid versetzt. Protonierung nach 10 d und Mikrodestillation bei 70 - 80 °C Badtemperatur führte zu 101 mg (69 %) einer farblosen Fraktion, deren GC-Analyse (SE-30, 1.5 m, 145 °C) die Anwesenheit von 15 % 13ct neben 85 % 13tt anzeigte. Ein weiterer Versuch, der in 2-Methyltetrahydrofuran unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, ergab 114 mg (78 %) 13 mit 100 % Retention der Konfiguration.

8.11.5 Kontrollversuche mit (+)-3 und Alkalimetallnaphthaliden

Je 104 mg (0.50 mmol) (+)-3 in 2 ml THF wurden bei Raumtemperatur mit 3.0 ml (3.0 mmol) 1.0 m Naphthalidlösung versetzt, wobei bereits bei den ersten Tropfen die grüne Farbe der Naphthalin-Radikalanionen bestehen blieb. Nach 10 min bzw. 17 h erfolgte Protonierung mit Methanol und nach üblicher Aufarbeitung, Mikrodestillation (s. 8.9.6) sowie ¹H-NMR-spektroskopische Analyse. Bei keiner Umsetzung wurde eine Ringöffnung zu 54 oder 55 beobachtet.

- a) Lithiumnaphthalid, 10 min: 83 mg (80 %) 3; 17 h: 79 mg (76 %) 3
- b) Natriumnaphthalid, 10 min: 86 mg (83 %) 3; 17 h: 82 mg (79 %) 3
- c) Kaliumnaphthalid, 10 min: 79 mg (76 %) 3; 17 h: 79 mg (76 %) 3

(+)-3 verhält sich damit bei Raumtemperatur gegenüber Alkali-metallnaphthaliden in THF vollkommen inert.

8.11.6 Optisch aktives 28 und Alkalimetallnaphthalide

Jeweils 206 mg (1.00 mmol) (+)-28 mit $[\alpha]_D^{23} = 15.9^\circ$ ($c = 1.468$ in Aceton, 54 % optisch rein) in 1 ml THF wurden bei der gewünschten Temperatur tropfenweise mit Naphthalid-Lösung versetzt. Dabei trat sofort eine rasch sich vertiefende kirschrote Verfärbung der Reaktionslösung auf. Protoniert (deuteriert) wurde mit Methanol (Methan[D]ol). Nach Abdestillieren von Naphthalin und Dihydronaphthalin bei 60 - 80 °C Badtemperatur im Hochvakuum, wurde zwischen 90 und 120 °C eine farblose, ölige Flüssigkeit erhalten, die aus 9-Propyl- und 9-Isopropylfluoren (29 und 30) im Verhältnis von etwa 6 : 1 bestand (bei der Deuterierung wurde an C-9 des Fluorenylringssystems quantitativ Deuterium inkorporiert). Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses von 29 und 30 erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch. Die Ringöffnung war stets quantitativ. 28 konnte nach der Reaktion in keinem Fall mehr nachgewiesen werden.

Ergebnisse der Umsetzungen:

- a) Natriumnaphthalid: 3.0 Äquiv., 4 min, - 80 °C, MeOH : 97.0 mg (47 %) 29 : 30 = 85 : 15; 2.0 Äquiv., 10 min, 20 °C MeOH: 114 mg (54 %) 29 : 30 = 82 : 18; 4.0 Äquiv., 1 min, - 60 °C MeOD: 132 mg (64 %) [9-D₁]-29 : [9-D₁]-30 = 85 : 15
- b) Lithiumnaphthalid: 2.0 Äquiv., 2 min, - 60 °C, MeOD: 99.0 mg (48 %) 1-D₉-29 : 1-D₉-30 = 83 : 17; 4.0 Äquiv., 1 min, - 90 °C, MeOH: 107 mg (52 %) 29 : 30 = 85 : 15.
- c) Kaliumnaphthalid: 4.0 Äquiv., 2 min, 20 °C, MeOH: 159 mg (77 %) 29 : 30 = 81 : 19; 3.0 Äquiv., 1 min, - 78 °C, MeOD: 140 mg (68 %) [9-D₁]-29 : [9-D₁]-30 = 82 : 18.

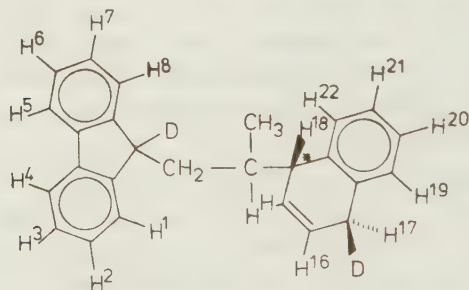
8.11.7 Radikalische Kopplungsprodukte bei der Umsetzung von 26 und 28 mit Naphthaliden

Naphthalide reagieren mit Cyclopropan 28 primär unter Bildung der Trimethylenradikalanionen $29^{\oplus\oplus}\text{M}^{\oplus}$ und $30^{\oplus\oplus}\text{M}^{\oplus}$, die von weiteren Naphthalinradikalanionen entweder zu den Dianionen $29^{\oplus\oplus}2\text{M}^{\oplus}$ und $30^{\oplus\oplus}2\text{M}^{\oplus}$ reduziert werden oder mit diesen radikalisch zu den Dianionen $31\text{a}^{\oplus\oplus}2\text{M}^{\oplus}$ und $31\text{b}^{\oplus\oplus},2\text{M}^{\oplus}$ koppeln können. Der Anteil an Kopplungsprodukten, die sich durch Methan[D]ol dideuterieren lassen, ist bei Kaliumnaphthalid sehr gering (< 5 %), bei Natriumnaphthalid etwas größer und beläuft sich bei Lithiumnaphthalid, je nach Reaktionsbedingungen, auf bis zu 45 % Ausb. Eine typische Umsetzung mit Lithiumnaphthalid sei als Beispiel detailliert beschrieben:

206 mg (1.00 mmol) 28 in 1 ml THF wurden auf - 60 °C gekühlt und tropfenweise mit 4.0 ml (4.0 mmol) Lithiumnaphthalid versetzt, wobei bereits bei den ersten Tropfen eine intensive Rotfärbung auftrat. 10 min nach beendeter Zugabe erfolgte Deuterierung mit Methan[D]ol. Nach üblicher Aufarbeitung wurde im Hochvakuum eine Mikrodestillation durchgeführt. Nach der Entfernung von Naphthalin und Dihydronaphthalin zwischen 60 - 80 °C Ölbadtemperatur, konnte bei 90 - 120 °C 84 mg (41 %) eines farblosen Öls erhalten werden, das laut ^1H -NMR-Spektrum im Verhältnis 7 : 1 aus $[9\text{-D}_4]\text{-}\underline{29}$ und $[9\text{-D}_4]\text{-}\underline{30}$ bestand. Der Destillationsrückstand wurde in 5 ml Pentan aufgenommen und über eine 7 cm Kieselgel-40-Säule chromatographiert. Es wurde noch zweimal mit je 5 ml Pentan nachgewaschen, bevor die Kopplungsprodukte $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31\text{a}}$ und $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31\text{b}}$ mit CCl_4 eluiert wurden: 152 mg (45 %) farblose Substanz, deren 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum ein 7 : 1 Verhältnis von $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31\text{a}}$ zu $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31\text{b}}$ anzeigte. Fraktionierte Kristallisation aus CCl_4 lieferte isomerenreines $[\text{D}_2]\text{-}\underline{31\text{a}}$, das als 1 : 1 Diastereomergemisch vorlag; Schmp. 127 - 129 °C (Schmp. des Gemisches 88 - 112 °C).

400 MHz ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.987 (d; $\underline{J}$ = 7.0 Hz, 1.5 H, $-\text{CH}_3$, Diastereomer I), 0.991 (d; $\underline{J}$ = 7.0 Hz, 1.5 H, $-\text{CH}_3$, Diastereomer II), 1.908 (verbr. d; $\underline{J}$ = 7 Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.394

(mc; 1H, $\underline{\text{H-C-CH}_3}$), 2.532 (mc; 1H, Allyl-H-18), 2.752 (mc; 1H, Allyl-H-17), 5.839 (dd; $\underline{J} = 10.0$ und 3.2 Hz; 0.5 H, Vinyl-H Diastereomer I), 5.905 (dd; $\underline{J} = 10.0$ und 3.2 Hz, 0.5 H, Vinyl-H Diastereomer II); 6.448 (dd; $\underline{J} = 10.0$ und 2.5 Hz, 0.5 H, Vinyl-H Diastereomer I), 6.481 (dd; $\underline{J} = 10.0$ und 2.5 Hz, 0.5 H, Vinyl-H Diastereomer II), 6.995 - 7.018 (m; H-22), 7.031 - 7.244 (m; H-19 - H-21), 7.257 - 7.449 (m; H-2, H-3 und H-6, H-7), 7.453 - 7.58 (m; H-1 und H-8), 7.664 - 7.835 (m; H-4 und H-5).



[D₂]-31a

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 338 (19, M^+), 209 (9), 205 (9), 179 (21), 178 (39), 167 (15), 166 (36), 158 (11), 157 (15), 130 (100), 129 (23), 128 (13).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 210 (4.5), 248 (4.4 Schulter), 263 (4.5), 290 (3.9), 301 (4.0), 318.5 nm (2.0, Schulter).

IR (KBr): 3050, 3020, 2970, 2945 (w), 2920 (m), 2865 (w), 2800 (m), 1260 (w), 1480, 1470 (w), 1440 (s), 1378 (m), 776 (m), 750, 735 (s), 723 (m), 690, 670 cm^{-1} (w).

$^{12}\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{D}_2$ Ber 338.20035 Gef 338.2002 (massenspektrometr.)

$^{13}\text{C}_1\text{ }^{12}\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{D}_2$ Ber 339.20379 Gef 339.2034

In einem weiteren Versuch wurden 183 mg (1.00 mmol) [1-D₁]-26c in 2 ml THF mit 5.0 ml (5.0 mmol) Kaliumnaphthalid 4 h bei 22 °C umgesetzt und nach der Protonierung mit Methanol in gleicher Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 97 mg (53 %) farbloses

Destillat, das laut GC-Analyse (PG4000, 2.5 m, 125 °C) neben wenig 26c und 26t hauptsächlich 41 und 42 enthielt. Die Chromatographie des Destillationsrückstandes führte zu 90 mg (29 %) Kopplungsprodukten 53a,b. Eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses der beiden Diastereomerenpaare war durch 60 MHz-¹H-NMR- und Massenspektroskopie nicht möglich. Bei Raumtemperatur tritt langsame Zersetzung ein.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 312 (19, M^+), 184 (11), 180 (7), 129 (100), 128 (17).

IR (Film): 3056, 3038, 3018 (m), 2950, 1923 (s), 2870, 2850 (m), 2835, 2132, 1920, 1800, 1595, 1578, 1507, 1482 (w), 1451 (m), 1393, 1370, 1258, 1162, 1080, 1029, 1024, 1015, 962, 945, 856, 851, 816 (w), 793, 774, 744 cm⁻¹ (s).

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 221 (4.8, Schulter), 226.5 (4.9), 264 (3.8, Schulter), 273.5 (3.9), 284 (4.0), Schultern bei 292 (3.8), 304 (3.3), 309 (3.1), 314 (2.8), 318 (2.6) und 323.5 nm (2.3).

C₂₄H₂₂D (312.5) Ber C 92.26 H 7.74
Gef C 92.51 H 7.69

8.12 Umsetzungen von Cyclopropankohlenwasserstoffen mit starken Basen

8.12.1 13 und Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid

146 mg (1.00 mmol) 13ct (> 98 % isomerenrein) und 561 mg (5.00 mmol) frisch sublimiertes Kaliumtertiärbutylat in 5 ml Dimethylsulfoxid wurden 30 h auf 110 °C erhitzt und nach dem Abkühlen wie üblich aufgearbeitet. Mikrodestillation im Wasserstrahlvakuum führte in 52 % Ausb. zu einer farblosen Fraktion, die laut ¹H-NMR-Spektrum und GC-Analyse aus 100 % Ausgangsprodukt bestand.

Wiederholung dieses Versuchs mit einem Gemisch aus 13cc und 13tt (syn/anti = 2.47) unter sonst gleichen Bedingungen führte in 64 % Ausb. zu >99 % isomerenreinem 13tt.

8.12.2 Versuche, 11c mit Basen in Tetrahydrofuran zu isomerisieren

Je 132 mg (1.00 mmol) 11c in 5 ml THF wurden mit 10 Äquiv. Natriumbis(trimethylsilyl)amid bzw. frisch sublimiertem Kaliumtertiärbutylat 24 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Ein weiterer Ansatz wurde mit 10 Äquiv. Lithium-N-isopropyl-N-cyclohexylamid¹⁶³⁾ versetzt. Übliche Aufarbeitung und GC-Analyse (PG4000, 2.5 m, 125 °C) ergab in allen Fällen 11c mit 100 % Retention der Konfiguration. Abschließend wurden 132 mg (1.00 mmol) 11c in 2 ml THF mit je 10 Äquiv. n-Butyllithium (Hexan) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt. Protonierung nach 28 h und GC-Analyse ergab 11c und 11t im Verhältnis 89 : 11.

8.13 Umsetzungen von Cyclopropankohlenwasserstoffen mit Elektronendonatoren in heterogener Phase

8.13.1 13 und flüssige Kalium-Natrium-Legierung in Tetrahydro-, [D₈]-Tetrahydro- und 2-Methyltetrahydrofuran: Isomerisierung, Dimerisierung, Reduktion und Ethylenaddition

Zugabe von 13 zu Kalium-Natrium-Legierungen (s. 8.1.6) führte unabhängig von der Isomerenverteilung (13ct, 13tt bzw. 13cc : 13tt = 2.47) innerhalb weniger Sekunden zu rotorangen Reaktionslösungen, die sich durch Protonierung mit Isopropanol entfärben ließen. Nach 15 - 60 min Reaktionsdauer bei Raumtemperatur hatte sich ein Gleichgewicht von 13tt : 13ct : 13cc = 55 : 44 : 1 eingestellt, das sich bei fortgesetztem Rühren nicht mehr veränderte. Die Gleichgewichtseinstellung konnte gaschromatographisch (SE-30, 1.5 m, 145 °C) verfolgt werden. Bei längeren Reaktionszeiten nahmen die Cyclopropane 13 zugunsten der ringoffenen Folgeprodukte 2-Methyl-1-phenylbutan (58), 4-Methyl-3-phenylhexan (59) sowie des Dimerengemisches 60 ständig ab. Bei Verwendung von 2-MeTHF

als Lösungsmittel erhielt man nur 58 und 60 als Produkte der reduktiven Ringspaltung von 13. Stellvertretend für viele Umsetzungen seien einige Beispiele angeführt:

a) 439 mg (3.00 mmol) 13ct (> 98 % isomerenrein) in 3 ml THF wurden zum 10fachen Überschuß von NaK_{0.9}-Legierung in 5 ml THF gegeben und bei Raumtemperatur 90 min kräftig gerührt. Nach Stoppen des Magnetrührers wurde die überstehende Reaktionslösung mit einer Hamilton-Gas-Tight-Spritze vorsichtig vom Metall abgezogen und mit Isopropanol/Ether protoniert. Destillation im Wasserstrahlvakuum bei 80 °C Ölbadtemperatur lieferte 296 mg (67 %) farblose Flüssigkeit, die laut ¹H-NMR-Spektrum und GC-Analyse aus 13tt und 13ct im Verhältnis 55.7 : 44.3 bestand. Wiederholungen dieses Versuchs ergaben: 40 min, 22 °C: 241 mg (55 %) 13 (tt : ct = 56.3 : 43.7); 60 min, 22 °C: 316 mg (72 %) 13 (tt : ct = 54.6 : 45.4).

b) 219 mg (1.50 mmol) 13tt wurden analog zu (a) umgesetzt: 20 min, 22 °C: 114 mg (52 %) 13 (tt : ct = 53.9 : 46.1); 50 min, 22 °C: 130 mg (59 %) 13 (tt : ct = 55.3 : 44.7).

Erhöhte man die Empfindlichkeit des Gaschromatographen so, daß die Peaks von 13ct und 13tt bei einem Papiervorschub von 1 cm/min auf einer Breite von 2 - 3 cm oben anstießen, ließ sich nach Erreichen des Gleichgewichts auch noch 13cc nachweisen. Für das Gleichgewichtsgemisch der Cyclopropane in Gegenwart von NaK-Legierung gilt deshalb 13tt : 13ct : 13cc ≈ 55 : 44 : 1. Der Destillationsrückstand enthielt neben Schliff-Fett geringe Anteile (< 5 %) an den Dimeren 60, die massenspektroskopisch nachweisbar waren.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 294 (19, M⁺), 203 (13, M-C₇H₇), 147 (28), 133 (14), 119 (15), 117 (14), 105 (24), 92 (19), 91 (100, C₇H₇⁺).

c) 439 mg (3.00 mmol) 13 (cc : tt = 2.47) wurden ebenfalls analog zu (a) umgesetzt: 2h, 22 °C: 255 mg (58 %) 13 (tt : ct = 55.9 : 44.1); 90 min, 22 °C: 281 mg (64 %) 13 (cc : tt : ct = 16.6 : 47.3 : 36.1). Die Reaktion war nach 90 min offensichtlich noch nicht beendet. Rechnerische Eliminierung von 13cc ergibt für 13tt : 13ct ein Verhältnis von 56.7 : 43.3.

- d) 146 mg (1.00 mmol) 13 (ct : tt = 68 : 32) in 5 ml THF wurden zum 5fachen Überschuß an $\text{NaK}_{0.9}$ -Legierung in 5 ml THF gegeben und bei 20 °C kräftig gerührt. Alle 10 min wurden Proben à 0.5 ml gezogen und nach üblicher Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert. Tab. 30 gibt die Ergebnisse der Umsetzung wieder.

Tab. 30: 13 (ct : tt = 68.32) und Kalium-Natrium-Legierung bei 20 °C in THF

t [min]	<u>13</u> ct [%]	<u>13</u> tt [%]	<u>13</u> ct/ <u>13</u> tt
0	67.8	32.2	0.47
10	64.3	35.7	0.56
20	59.6	40.4	0.68
30	53.1	46.9	0.88
40	46.9	53.1	1.13
50	47.7	52.3	1.11
60	46.0	54.0	1.17
80	44.8	55.2	1.23
120	43.4	56.6	1.30
180	44.4	55.6	1.25
230	44.1	55.9	1.27
290	44.7	55.3	1.24
350	44.6	55.4	1.24

- e) 1.00 g (6.80 mmol) 13 (cc : tt = 2.47) in 5 ml THF wurden zu einer kräftig gerührten Legierung aus 690 mg (30.0 mmol) Natrium und 1.17 g (45.0 mmol) Kalium in 15 ml THF gespritzt, worauf nach wenigen Sekunden eine braunrote Färbung auftrat. Protonierung einer 0.5 ml-Probe nach 14 h und GC-Analyse ergab 42 % 13ct und/oder 58 (gleiche Retentionszeit), 29 % 13tt sowie 29 % 59. Eine weitere Probe nach 24 h ergab 32 % 13ct (bzw. 58), 22 % 13tt und 46 % 59. Nach 60 h wurde der Magnetrührer abgeschaltet, die überstehende Reaktionslösung mit einer Spritze vom Metall abgezogen und mit Isopropanol/Ether protoniert. ^1H -NMR-Spektrum und GC-Analyse zeigten die Anwesenheit von 13 % 58 und 87 % 59 an. Mikrodestillation im

Wasserstrahlvakuum lieferte bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C 563 mg (47 %) analysenreines 59 als farblose Flüssigkeit, dessen spektrale Daten und Retentionszeit mit unabhängig synthetisierter Substanz übereinstimmten (s. 8.8.13).

$C_{13}H_{20}$ (176.3) Ber C 88.57 H 11.43

Gef C 88.63 H 11.47

Der Rückstand der Wasserstrahlvakuum-Destillation wurde im Hochvakuum bei 160 °C Ölbadtemperatur einer Mikrodestillation unterworfen und ergab 379 mg (37 %) 60 in Form eines fast farblosen zähen Öls. Das 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum war zu komplex, um Aussagen zur Struktur zuzulassen. Das MS-Spektrum stimmte mit dem oben angeführten des Destillationsrückstandes überein.

$C_{22}H_{30}$: Ber 294.2348 Gef 294.240 (massenspekt.).

Eine Analyse durch GC-MS-Kopplung* zeigte das hauptsächliche Vorliegen von 3 Komponenten an, deren Zerfallsmuster auf die Produkte der 1,1-1,3- und 3,3-Dimerisierung (60a-c) schließen ließ:

60a: MS (70 eV) m/e (I_{rel}) = 147 (21), 146 (13), 119 (21),
118 (16), 117 (15), 105 (11), 104 (s), 92 (10), 91 (100).

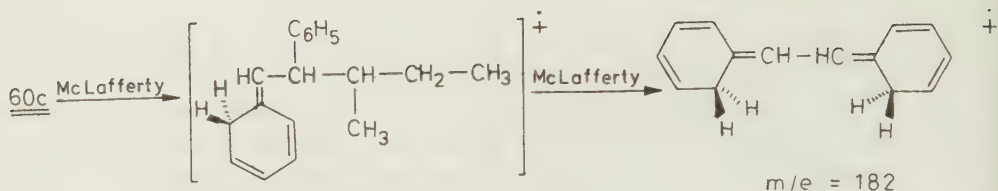
60b: MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 294 (3, M^+), 203 ($M-C_7H_7^+$), 147
(9), 133 (11), 119 (12), 105 (13), 92 (13), 91 (100),
69 (7), 57 (10).

Das Schlüsselsonen bei m/e = 203 entspricht der Abspaltung einer C_7H_7 -Einheit vom Molekülion.

60c: MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 183 (4), 182 (23), 145 (17),
91 (100), 77 (4), 65 (17), 51 (4), 41 (3), 39 (6).

Das Schlüsselsonen bei m/e = 182 deutet auf eine zweifache MacLafferty-Fragmentierung von 60c hin.

* Prof. Dr. G. Spiteller, Universität Bayreuth, sei für die Aufnahme der Spektren gedankt.



Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit 6 verschiedener tertiärer C-Atome im aromatischen Ring an und spricht für 3 Koppelungsprodukte, die als 6 Diastereomere vorliegen. Ein weiterer Versuch, bei den unter sonst gleichen Bedingungen mit Methan[D]ol aufgearbeitet wurde, führte in 32 % Ausb. zu hauptsächlich di-deuteriertem 60, woraus sich schließen läßt, daß in erster Linie 1,1-Dimerisierung zu 60a stattfinden muß, da ausschließlich benzylianionische Positionen in THF gegen Protonierung durch das Lösungsmittel stabil sind.

[D₂]-60a: MS (70 eV): m/e (I_{rel}) = 296 (10, M⁺), 295 (14), 294 (12), 204 (14), 203 (21), 202 (10), 148 (11), 147 (22), 145 (16), 133 (22), 119 (22), 117 (18), 105 (24), 93 (10), 92 (38), 91 (100).

f) 146 mg (1.00 mmol) 13 (cc : tt = 1.71) wurden bei Raumtemperatur zur kräftig gerührten Legierung aus 300 mg (7.70 mmol) Kalium und 300 mg (13.0 mmol) Natrium in 1 ml [D₈]-THF gegeben. Nach 3h wurde der Rührer abgeschaltet, die Reaktionslösung mit einer Hamilton-Gas-Tight-Spritze vom Metall abgetrennt und mit D₂O deuteriert. Mikrodestillation im Wasserstrahlvakuum führte bei 60 - 80 °C Ölbadtemperatur zu 114 mg (78 %) 13ct und 13tt im Verhältnis 36 : 64. ^1H -NMR- und MS-Spektroskopie zeigten, daß die Cyclopropane kein Deuterium inkorporiert hatten, insbesondere ließ sich kein PhCHD-Bruchstück nachweisen. Der Destillationsrückstand (≈ 1 %) enthielt laut Massenspektrum dideuterierte Dimere [D₂]-60.

g) 300 mg (2.05 mmol) 13ct (> 98 % isomerenrein) wurde bei 22 °C zur kräftig gerührten Legierung aus 470 mg (12.0 mmol) Kalium und 157 mg (7.00 mmol) Natrium in 10 ml 2-MeTHF gegeben. Nach

70 h wurde in Analogie zu oben mit Isopropanol/Ether aufgearbeitet. Mikrodestillation bei 12 Torr ergab bis 100 °C Badtemperatur 132 mg (44 %) einer farblosen Fraktion, die laut ^1H -NMR- und GC-Analyse zu 59 % aus den Cyclopropanen 13 (tt : ct = 55 : 45) sowie zu 41 % aus 58 bestand. Das Ethylen-Addukt 59 konnte nicht nachgewiesen werden.

8.13.2 58^{eK} und Olefine in 2-Methyltetrahydrofuran

Nachdem 58^{eK} bereitwillig Ethylen aus der Etherspalung von THF zu 59 addiert hatte, wurde versucht, auch 1-Hexen und trans-Buten an das in 2-MeTHF stabile Benzylianion anzulagern.

a) 300 mg (2.05 mmol) 13ct (> 98 % isomerenrein) wurden zu einer kräftig gerührten Legierung aus 470 mg (120 mmol) Kalium und 157 mg (7.00 mmol) Natrium in 10 ml 2-MeTHF, das 1.73 g (20.5 mmol) 1-Hexen enthielt, gegeben. Nach 60 h bei Raumtemperatur ergab die Aufarbeitung mit Isopropanol/Ether und Mikrodestillation bei 12 Torr (80 - 100 °C Badtemperatur) 240 mg (80 %) einer farblosen Fraktion, die laut ^1H -NMR- und GC-Analyse 10 % 13 (tt : ct $\approx$ 55 : 45) sowie 90 % 58 enthielt. Das 1-Hexenaddukt ließ sich nicht nachweisen.

b) In einem weiteren Versuch wurde das Lösungsmittel an trans-Buten gesättigt und unter einer trans-Buten-Atmosphäre gearbeitet. Nach 40 h konnte in 88 % Gesamtausb. ein Gemisch erhalten werden, das $\sim$ 95 % 58 sowie $\sim$ 5 % 13 enthielt. Das trans-Buten-Addukt von 58^{eK} war ebenfalls nicht nachweisbar.

8.13.3 12 und Alkalimetalle sowie Kalium-Natrium-Legierung

Umsetzungen von 12c und 12t bei Raumtemperatur mit Lithium, Natrium und Kalium führten im Verlauf von 24h zu keinerlei Reaktion. Die Ausgangscyclopropane konnten nach Mikrodestillation in 60 - 80 % Ausb. mit 100 % Retention der Konfiguration zurückgewonnen werden. Ausschließlich NaK-Legierung zeigte sich in der Lage 12 zu isomerisieren.

- a) 147 mg (1.00 mmol) 12t (84 % isomerenrein neben 12t) in 2 ml THF wurden zum 10fachen Überschuß einer flüssigen Legierung der Zusammensetzung $\text{NaK}_{0.9}$ in 8 ml THF gegeben. Nach 12 h wurde wie üblich mit Isopropanol protoniert und bei 12 Torr und 60 - 80 °C Badtemperatur eine Mikrodestillation durchgeführt: 88.0 mg (60 %) 12 (c : t = 42.7 : 57.3). Wiederholungen ergaben: 14 h, 22 °C: 112 mg (76 %) 12 (c : t = 43.5 : 56.5); 16 h, 22 °C: 123 mg (84 %) 12 (c : t = 43.1 : 56.9).

Ein weiterer Versuch wurde gaschromatographisch (SE-30, 1.5 m, 145 °C) verfolgt. Dazu erfolgte alle 10 - 20 min eine Probeentnahme von je 0.5 ml.

Tab. 31a: 12t und NaK-Legierung in THF bei Raumtemperatur

t [min]	<u>12c</u> [%]	<u>12t</u> [%]
0	16.5	83.5
30	17.0	83.0
50	20.0	80.0
60	22.8	77.2
80	33.2	66.8
90	37.9	62.1
110	42.8	57.2
130	42.4	57.6
160	42.7	57.3

b) 147 mg (1.00 mmol) 12c (86 % isomerenrein neben 12t) wurde analog zu (a) umgesetzt: 5 h, 22 °C: 113 mg (77 %) 12 (c : t = 42.9 : 57.1); 13 h, 22 °C: 93.0 mg (63 %) 12 (c : t = 43.6 : 54.4); 20 h, 22 °C: 106 mg (72 %) eines Gemisches das zu 90 % 12 (c : t = 42.4 : 57.6), zu 10 % 2-Phenylpentan(61) enthielt, wie Vergleichseinspritzung mit unabhängig synthetisiertem Material zeigte. Wie bei 12t wurde auch hier ein Versuch gaschromatographisch verfolgt.

Tab. 31b: 12c und NaK-Legierung in THF bei Raumtemperatur

t [min]	<u>12c</u> [%]	<u>12t</u> [%]
0	85.9	14.1
10	86.0	14.0
50	84.7	15.3
70	82.3	17.7
90	79.1	20.9
100	74.8	25.2
110	68.3	31.7
120	62.3	37.7
130	54.6	45.4
150	42.7	57.3
170	42.1	57.9
180	42.7	57.3
300	42.4	57.6

8.13.4 11 und Alkalimetalle sowie Kalium-Natrium-Legierungen

Natrium in THF war nicht in der Lage, mit 11 zu reagieren. Umsetzungen von 11c mit 10 Äquiv. Natrium während 48 h bei Raumtemperatur ergaben stets wieder Ausgangsprodukt mit 100 % Retention der Konfiguration. Im Gegensatz dazu trat mit Lithium eine sehr langsame Isomerisierung zu 11t ein, die jedoch schon lange vor der Gleichgewichtseinstellung zwischen 11c und 11t von der Bildung von n-Butylbenzol (50) und i-Butylbenzol (51) sowie weiterer,

nicht identifizierter Nebenprodukte begleitet war. Das für Lithium Gesagte galt in verstärktem Maße für Kaliummetall. Brauchbare Umsetzungen wurden wiederum nur mit flüssiger NaK-Legierung erhalten, wobei sowohl von 11c als auch von 11t ausgehend nach 30 - 60 min das Gleichgewichtsgemisch von 11c : 11t = 33 : 67 resultierte, das bei fortgesetztem Rühren erhalten blieb. Erst mehrere Stunden nach Erreichen dieses Gleichgewichts traten merkliche Mengen an 50 und 51 auf. Nach Reaktionszeiten von ca. 24 h und Mikrodestillation von 50, 51 sowie 11 konnten im Destillationsrückstand, der bis zu 35 % Ausb. ausmachte, massenspektrometrisch ringoffene Dimere der Summenformel $C_{20}H_{22}$ nachgewiesen werden, deren Struktur nicht näher untersucht wurde. Außerdem trat in geringen Mengen 3-Phenylhexan (57), das Abfangprodukt von $50^{O,K^+}$ durch Ethylen aus der Etherspaltung von THF auf. Es ließ sich gaschromatographisch ebenso wie 50 und 51 durch Peakvergrößerung mit unabhängig synthetisiertem Material identifizieren. Einige Umsetzungen seien als Beispiele angeführt:

- a) 264 mg (2.00 mmol) 11c (> 95 % isomerenrein) wurden bei Raumtemperatur zu 10 Äquiv. kräftig gerührter NaK-Legierung der Zusammensetzung $NaK_{0.9}$ gegeben. Nach 1 h wurde mit Isopropanol protoniert und bei 12 Torr und 60 - 80 °C Ölbadtemperatur destilliert. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch (PG4000, 2.5 m, 125 °C) und durch ^1H -NMR-Spektroskopie: 206 mg (78 %) 11 (c : t = 33.0 : 67.0); Wiederholungen ergaben: 2 h, 22 °C: 246 mg (93 %) 11 (c : t = 33.7 : 66.3); 8 h, 22 °C: 150 mg (57 %) 11 (c : t = 32.1 : 57.9); 3 h, 22 °C: 140 mg (53 %) 11 (c : t = 33.2 : 66.8); 12 h, 22 °C: 201 mg (76 %) 11 (c : t = 33.9 : 66.1); 24 h, 22 °C: 195 mg (74 %) eines Gemisches, das neben 11 (c : t = 34.0 : 66.0) auch ca. 15 % 50 und 51 sowie etwa 5 % 57 enthielt. Im Destillationsrückstand (ca. 16 %) konnten Verbindungen der Summenformel $C_{20}H_{22}$ nachgewiesen werden.
 $C_{20}H_{22}$: Ber 262.3983 Gef 262.392 (massenspekt.).
- b) 264 mg (2.00 mmol) 11t (> 98 % isomerenrein) wurden analog zu (a) umgesetzt: 2 h, 22 °C: 193 mg (73 %) 11 (c : t = 33.1 : 66.9); 12 h, 22 °C: 182 mg (69 %) 11 (c : t = 32.7 : 67.3).

8.13.5 Temperatureinfluß auf die Isomerisierung von Monophenyl-
cyclopropanen mit NaK-Legierung in THF am Beispiel von
11c

Jeweils 132 mg (1.00 mmol) 11c (>95 % isomerenrein) in 2 ml THF wurden zur kräftig gerührten Legierung aus 229 mg (10.0 mmol) Natrium und 352 mg (9.00 mmol) Kalium in 8 ml THF gegeben und der Reaktionsverlauf durch Probenentnahmen von je 0.5 ml zu definierten Zeiten gaschromatographisch verfolgt (PG4000, 2.5 m, 125 °C).

- a) 29 °C: Gleichgewichtseinstellung von 11c : 11t = 33.3 : 66.9
($\pm$ 0.5) nach etwa 30 min
- b) 22 °C: Gleichgewichtseinstellung von 11c : 11t = 33.1 : 66.9
($\pm$ 0.7) nach etwa 60 min
- c) 10 °C: Gleichgewichtseinstellung von 11c : 11t = 33.0 : 67.0
($\pm$ 0.9) nach etwa 9 h
- d) 5 °C: Keine Isomerisierung im Verlauf von 24 h feststellbar.
(bei 5 °C erstarrt die flüssige Metall-Legierung!)

8.13.6 Optisch aktives 3 und NaK-Legierung

208 mg (1.00 mmol) (+)-3 mit $[\alpha]_{546}^{23} = 129.3^\circ$ ($c = 3.100$ in Aceton, 85.8 % optisch rein) in 2 ml THF wurden bei 0 °C zu einem 100fachen Überschuß an flüssiger NaK-Legierung der Zusammensetzung $\text{NaK}_{0.9}$ in 8 ml THF gegeben und 10 min kräftig gerührt. Dabei trat eine gegen Ende der Reaktionszeit schnell sich vertiefende Rotfärbung auf. Zur Protonierung mit Isopropanol wurde die Reaktionslösung sorgfältig mit Hilfe einer Hamilton-Gas-Tight-Spritze vom Metall abgezogen und in Isopropanol/Ether gespritzt. Mikrodestillation im Hochvakuum lieferte bei etwa 80 °C Ölbadtemperatur 145 mg (70 %) einer

farblosen Flüssigkeit, die laut GC-Analyse (PG4000, 2.5 m, 145 °C) aus 4 Komponenten bestand und ca. 60 % Cyclopropan 3 enthielt. Die übrigen Peaks konnten weder durch 1,1-Diphenylbutan (54) noch durch 1,1-Diphenyl-2-methylpropan (55) vergrößert werden. PSC (Kieselgel/Pentan, 3 x Entwickeln) ergab 4 Banden, wobei die langsamste Fraktion 46.1 mg (22 %) ausmachte und aus (+)-3 mit $[\alpha]_{546}^{23} = 112.3^{\circ}$ ($c = 0.922$ Aceton) bestand. Dies entsprach gegenüber dem Ausgangsprodukt einer Retention von 86.9 %. Die Retentionszeiten der übrigen drei Fraktionen stimmten mit den Peaks der GC-Analyse des Gemisches überein. Ihre Struktur konnte nicht ermittelt werden; die MS-Spektren wiesen jedoch um 2, 4 und 6 Masseneinheiten höhere Molekülmassen auf als 3, so daß es sich wahrscheinlich um Produkte handelt, die im Diphenylsystem reduziert sind. Diese Folgeprodukte zersetzten sich langsam bei Raumtemperatur, wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte.

8.13.7 Optisch aktives 28 und Alkalimetalle

Da bereits Naphthalinradikalanionen ausreichten das Cyclopropan 28 selbst bei Temperaturen von - 80 °C augenblicklich und irreversibel zu 29 und 30 zu spalten (s. 8.11.6), kam von den Alkalimetallen allein Natrium als schwacher Elektronendonator in Frage (qualitative Versuche mit Lithium und Kalium ergaben nach wenigen Minuten 29 und 30 im Verhältnis von ca. 6 : 1).

Umsetzungen mit Natrium: 206 mg (1.00 mmol) (+)-28 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 15.9^{\circ}$ ($c = 1.468$ in Aceton, 54 % optisch rein) in 2 ml THF wurden bei - 60 °C zu 1.15 g (50.0 mmol) Natrium in 8 ml THF gegeben und 30 min kräftig gerührt. Aufarbeitung mit Methan[D]ol und Säulenchromatographie über 7 cm Kieselgel-40 mit Pentan als Eluierungsmittel ergab 183 mg (89 %) $[9\text{-D}_1]\text{-}\underline{29}$ und $[9\text{-D}_1]\text{-}\underline{30}$ im Verhältnis 87 : 13. Wiederholungen: 20 min, 20 °C, MeOH: 167 mg (81 %) 29 : 30 = 88 : 12; 20 min, - 40 °C, MeOH: 191 mg (93 %) 29 : 30 = 84 : 16. Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch. Bei keinem der Versuche gelang es, Reste von Cyclopropan 28 nachzuweisen.

8.14 Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropyllithiumverbindungen in Abwesenheit von Elektronendonatoren

8.14.1 69c-Hal und Butyllithium

Jeweils 299 mg (1.00 mmol) 69c-Br bzw. 255 mg (1.00 mmol) 69c-Cl in 5 - 10 ml THF wurden unter Argon auf die gewünschte Reaktions-temperatur gebracht und tropfenweise mit 1.4 ml (2.1 mmol) n-Butyllithium (Hexan) bzw. 1.9 ml (3.0 mmol) t-Butyllithium (Pentan) versetzt. Dabei bildete sich bereits bei den ersten Tropfen eine intensive Rotfärbung aus und je nach Lösungsmittelmenge und Temperatur konnte nach einiger Zeit auch 9-(-1-Methyl-1-propenyl)-fluorenyllithium (72-Li) als oranger Festkörper ausfallen. 72-Li reagierte bei Temperaturen um 0 °C innerhalb kurzer Zeit (ca. 1 min) mit n-Butylbromid zum Olefin 73 (s. a. 8.8.16 und 8.8.17), weshalb oberhalb - 10 °C die Verwendung von t-Butyllithium (Pentan) angezeigt war (s. 8.3). Protoniert (deuteriert) wurde mit Methanol (Methan[D]ol).

Ergebnisse der Umsetzungen mit 69c-Br:

- a) n-BuLi, - 80 °C, 60 min, MeOH: 196 mg (89 %) 72;
- b) n-BuLi, 0 °C, 60 min, MeOH: 271 mg (98 %) 73;
- c) t-BuLi, 22 °C, 60 min, MeOH: 205 mg (93 %) 72;
- d) n-BuLi, - 100 °C, 5 min, MeOD: 181 mg (82 %) eines Gemisches aus 78 % [1-D₁]-65c und 22 % [9-D₁]-72 (laut ¹H-NMR-Spektrum).
- e) n-BuLi, - 100 °C, 10 min, MeOH: 200 mg (91 %) eines Gemisches aus 35 % 65c und 65 % 72;
- f) n-BuLi, - 100 °C, 2 min, MeOH: 192 mg (87 %) 65c. Bei diesem Versuch war Olefin 72 ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Ergebnisse der Umsetzungen mit 69c-Cl:

- a) n-BuLi, - 20 °C, 10 min, MeOH: 200 mg (91 %) 72;
b) t-BuLi, - 100 °C, 5 min, MeOH: 178 mg (81 %) eines Gemisches aus 89 % 65c und 11 % 72.

Im Gegensatz zu 69c-Br führte die Umsetzung des trans-Isomeren 69t-Br mit Butyllithium stets zu Cyclopropan 65t. Eine Ringöffnung wurde in keinem Fall beobachtet (s. 8.5.13).

8.15 Thermolyse von 68 in Dekalin

218 mg (1.00 mmol) Cyclopropan 68 (s. 8.2.2.10) in 5 ml frisch destilliertem Dekalin wurden 15 h auf 180 °C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum weitgehend entfernt. Der braune Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und über eine 7 cm Kieselgel-40-Säule zu 126 mg (58 %) eines gelben zähen Öls chromatographiert, dessen IR-Spektrum keine Cyclopropenstreckschwingung bei 1900 cm⁻¹ mehr aufwies. PSC (Kieselgel/Pentan, 5 mal Entwickeln) lieferte zwei Fraktionen, wobei die erste aus Dekalin bestand. Die Hauptfraktion ergab nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan 100 mg (46 %) farblose Kristalle vom Schmp. 87 - 88 °C, deren Analyse der Summenformel C₁₇H₁₆ entsprach:

C₁₇H₁₆ (220.3) Ber C 92.68 H 7.32
Gef C 92.51 H 7.31

Ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums der Substanz mit den Spektren von 65 zeigte, daß ein 63 : 37-Gemisch aus 65t und 65c vorlag.¹⁰⁹⁾ Dekalin spielte bei dieser Reaktion offensichtlich neben der Rolle des Lösungsmittels auch die des Reduktionsmittels.

8.16 Photochemische Racemisierung von (+)-28

In einem geeichten Meßkolben wurden 59.65 mg (0.289 mmol) 28 mit $[\alpha]_D^{23} = 15.9^\circ$ ($c = 1.468$ in Aceton, 54.3 % optisch rein) in 5 ml Cyclohexan gelöst und der Drehwert bei 365 nm in einer 10 cm Polarimeterküvette bestimmt: $[\alpha]_{365}^{30} = 56.5^\circ$ ($c = 1.193$ in Cyclohexan).

Nun wurde die Küvette bei 30°C mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 300 nm bestrahlt und stundenweise erneut der Drehwert bestimmt. Nach 13 h wurde der Versuch abgebrochen und durch ^1H -NMR-Spektrum und PSC sichergestellt, daß sich keine Zersetzungsprodukte in der Küvette befanden. Lineare Regression der Werte von $\lg \frac{\alpha_0}{\alpha_t}$ gegen die Zeit (Tab. 19) ergab mit den Gleichungen aus Kapitel 5.8: $K_{\text{Rac}}^{30} = 8.73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $K_{\text{inv}}^{30} = 4.36 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Der Korrelationskoeffizient betrug $r = 0.995$. Die stetige Abnahme der Drehwerte zeigt Abb. 8.

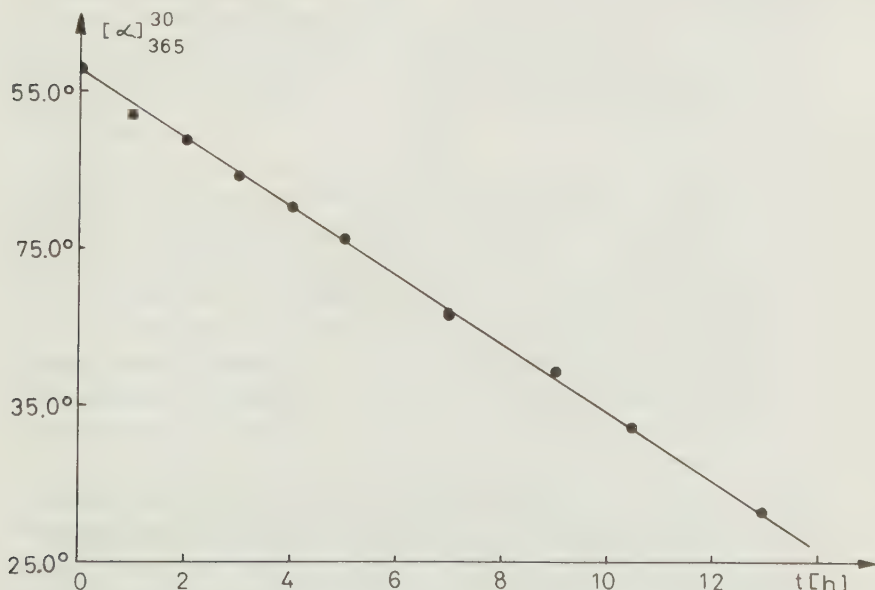


Abb. 8: Photochemische Racemisierung von (+)-28 in Cyclohexan bei 300 nm

8.17 Sahnegeschnetzeltes "Anita"

Bisweilen wird einem die Frage gestellt, wie es ein Chemiker so schafft, all die langen Jahre der Promotion seine seelische Gesundheit über unzählige Fehlschläge und monatelange Durststrecken hinweg ohne größere Schäden zu bewahren. Da nicht alle Leute von Natur aus mit unverbesserlichem Optimismus oder gottergebenem Fatalismus ausgestattet sind, sei hier zum Abschluß des experimentellen Teils ein im Rahmen dieser Arbeit entstandenes besonders gelungenes Präparat aufgeführt, das es ohne großen apparativen Aufwand ermöglicht, selbst in schwersten Stunden die Seele über den Leib auf wunderbare Weise zusammenzuhalten, ja sogar vermeintlich irreparable Schäden vergessen macht. Nach bisherigen Erfahrungen wird für eine optimale therapeutische Wirkung Zweisamkeit empfohlen.

Chemikalien: 1 Schweinefilet, 1 große weiße Zwiebel, Salz, weißer Pfeffer, 3 EL Mehl, 125 ml Fleischbrühe, 250 ml Weißherbst, 10 ml Cognac, Zitronensaft, Muskat, 250 g Champignons, 125 ml Sahne, 5 EL Crème fraîche, 1 - 2 TL Senf (mittelscharf), Paprika (edelsüß), Butter.

Durchführung: Die Zwiebel schälen, fein hobeln und bei kleiner Hitze in viel Butter glasig werden lassen. Nun das fein (!) geschnetzelte Filet zugeben und unter häufigem Wenden von allen Seiten anbraten, reichlich mit weißem Pfeffer bestreuen, salzen und das Mehl drübersieben. Nach kurzem Durchschwitzen mit der Fleischbrühe aufgießen, die Flamme etwas größer schalten und Cognac, Weißherbst, einen Spritzer Zitronensaft (nicht zuviel) sowie etwas Muskat zugeben. Nach dem ersten Aufkochen die Flamme sofort wieder reduzieren und die zuvor in Butter gedünsteten, mit Salz, weißem Pfeffer und Zitronensaft gewürzten, blättrig geschnittenen Pilze zufügen. Mit Sahne und Crème fraîche aufgießen, bei Bedarf etwas nachsalzen und -pfeffern und je nach Geschmack 1 - 2 TL Senf unterrühren. Vor dem Servieren Paprika drüberstäuben. Als Beilage ißt man selbstgemachte Spätzle und trinkt Weißherbst. In besonders schwerwiegenden Fällen empfiehlt sich ein Ahrburgunder und abschließend zum Mokka eine Havanna. Die Ausbeute kann dann nur noch durch Vivaldis "Vier Jahreszeiten" gesteigert werden.

9. ZUSAMMENFASSUNG

1. Für die Synthese geminaler Dibromcyclopropane wurde eine allgemeine Vorschrift erarbeitet, die es gestattet, flüssige Produkte in über 90, feste, pentanlösliche in 70 - 80 und pentanunlösliche in 30 - 60 proz. Ausbeute zu isolieren. Diese Ausbeuten liegen weit über den in der Literatur angegebenen.
2. C-2-substituierte geminale Dibromcyclopropane lassen sich über die entsprechenden Lithiumcarbenoide in Ansätzen bis zu 150 mmol stereoselektiv cis- oder trans-ständig zum C-2-Substituenten methylieren. Die Selektivität steigt dabei mit der Größe des organischen Restes und beträgt bei der α -Naphthylgruppe ≥ 93 % für beide Isomere.
3. In einem weiteren allgemeinen Verfahren werden Cyclopropylbromide unter 100 proz. Retention der Konfiguration in nahezu quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Chloride und Iodide umgewandelt.
4. Optisch aktive Cyclopropan-carbonsäureester, die an C-1 ein H-Atom aufweisen, racemisieren bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid partiell über das Enolat-Anion. Dies kann durch Verseifung des Esters und Reduktion der Säure mit Diboran in Tetrahydrofuran vermieden werden. Eine Racemisierung über eine Elektronentransfer-Reaktion konnte durch Ersatz des H-Atoms an C-1 durch Cl bzw. Br ausgeschlossen werden.
5. Substituierte Cyclopropyllithiumverbindungen sind in Tetrahydrofuran gegen Protonierung wesentlich instabiler als Cyclopropyllithium selbst, das bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit der Protonierung von 2 - 3 h aufweist. Tertiäre Lithiocyclopropane überleben in der Regel bei derselben Temperatur nur wenige Sekunden, während die

Halbwertszeit im Falle von 1-Lithio-1-methyl-2-phenyl-cyclopropan (8-Li) bei - 20 °C bereits 25 Min., bei - 80 °C sogar > 24 h beträgt. Bei sekundären Cyclopropyllithiumverbindungen reicht die Lebensdauer bei 20 °C von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden. Eine wesentliche Stabilisierung gegenüber dem Solvens wird dabei durch zum Lithium-Atom cis-ständige aromatische Substituenten an C-2 beobachtet. Für diesen Effekt wird eine Lithium- π -Elektronen-Wechselwirkung verantwortlich gemacht.

6. Optisch aktive 2- bzw. 2,2-elektrophorsubstituierte Cyclopropylhalogenide wie 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Hal), 1-Halogen-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (27-Hal) oder r-1-Brom-1-methyl-c-2-(α)-naphthylcyclopropan (25t-Br) lassen sich durch Halogenmetallaustausch mit n- oder t-Butyllithium und nachfolgender Protonierung mit 100 proz. Erhalt der Konstitution in die Kohlenwasserstoffe überführen, während gleichzeitig die optische Reinheit in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Elektrophor, nicht aber von der Zeit (!) bis zu etwa 50 Proz. verlorengeht. Die partielle Racemisierung findet dabei nicht auf der Anionstufe oder beim Halogenmetallaustausch statt, da Carboxylierungen stets und unabhängig von der Temperatur die entsprechenden Carbonsäuren mit 100 proz. Retention der Konfiguration ergeben. Die Ursache ist demzufolge in der Protonierungsreaktion zu suchen, ohne daß jedoch irgendwelche Einflüsse des Protonierungsmittels erkennbar wären.
7. Nicht elektrophorsubstituierte und monophenylsubstituierte Cyclopropylhalogenide ergeben bei der Umsetzung mit Alkalimetallnaphthaliden in Tetrahydrofuran Produktgemische, die sich vom Gleichgewicht der zugehörigen Cyclopropylradikale ableiten lassen. Eine Abhängigkeit der Produktverteilung von der Zugabemenge und -richtung liegt nicht vor, die Gegenionabhängigkeit ist gering.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die genannten Cyclopropylhalogenide mit Naphthalin-Radikalanionen unter dissoziativem Elektronentransfer reagieren und die bimolekulare Elektronenübertragung vom Naphthalid auf Cyclopropylradikale wesentlich langsamer ist als deren Inversion. Es konnte gezeigt werden, daß die Inversionsfrequenz unabhängig von der Alkylsubstitution am Radikalzentrum ist und $\geq 10^{10} \text{ s}^{-1}$ betragen muß.

8. Elektrophorsubstituierte Cyclopropylhalogenide, wie die optisch aktiven Verbindungen 1-Chlor-2,2-diphenylcyclopropan (16-Cl), 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (2-Hal) und 1-Halogen-1-methyl-2,2-spirofluorenylcyclopropan (27-Hal) bzw. die cis/trans-Isomeren von 1-Brom-2,2-diphenyl-3-methylcyclopropan (22c,t-Br) oder 1-Halogen-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan (25c,t-Hal) zeigen bei der Reduktion mit Naphthalin-Radikalanionen in Tetrahydrofuran in Abhängigkeit von der Elektronenaffinität der Elektrophore (bei den nicht gleichartig 2,2-disubstituierten Cyclopropanen 25c,t-Hal auch von der cis- bzw. trans-Anordnung des (α)-Naphthylrestes zum Halogenatom) mehr oder weniger stark ausgeprägte Halogen- und Gegeneffekte auf das Ausmaß an Retention der Konfiguration. Bei Lithiumnaphthalid kommt weiterhin eine starke Abhängigkeit der Retention der Konfiguration von der Zugabemenge und -richtung hinzu, wobei im Falle von 2-Br und 27-Br eine Racemisierung über die Bromtrimethylen-Radikalanionen 2-Br[•]Li⁺ bzw. 27-Br[•]Li⁺ nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der für bimolekulare Elektronentransfer-Reaktionen viel zu schnellen Cyclopropylradikal-Inversion wird die partielle Retention der Konfiguration auf eine noch schnellere intramolekulare Abfangreaktion von Cp-Hal[•]M⁺ durch ein zusätzliches Elektron im Elektrophorteil desselben Cyclopropan zurückgeführt. Dieser Reaktionsverlauf konnte für 2-Hal, 25c,t-Hal und 27-Hal durch Verdünnungsexperimente bestätigt werden. Retention der Konfiguration bei der Reduktion der obengenannten

Cyclopropylhalogenide kann demnach nur durch einen zweifachen assoziativen Elektronentransfer (in den Elektrophor und in die C-Hal-Bindung) zustandekommen. Die Zwischenstufe ist ein Cyclopropylhalogen-Bis-radikalanion $\text{Cp-Hal}^{\ominus\ominus}, 2\text{M}^{\oplus}$.

9. Durch Aufnahme eines Elektrons in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung gebildete Radikalanionen $\text{R-Hal}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ weisen Zerfallskonstanten von ca. $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ für $\text{Hal} = \text{Cl}$ und von ca. $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ für $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$ auf und können daher von Naphthalin-Radikalanionen, deren bimolekulare Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten auf $\text{R-Hal}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ im Bereich von maximal 10^5 (Kontaktionenpaar) bis $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (freies Ion), liegen, nicht abgefangen werden. Elektronentransfer-Reaktionen auf R-Hal-Bindungen können daher grundsätzlich unter assoziativem Elektronentransfer verlaufen, wenngleich dies in den meisten Fällen nicht nachweisbar ist. Die oben erwähnten, elektrophorsubstituierten Cyclopropylhalogenide stellen die Ausnahme dar.

10. 2- bzw. 2,2-elektrophorsubstituierte Cyclopropyllithiumverbindungen sind in Abhängigkeit von der Elektronenaffinität der Elektrophore und der Temperatur in der Lage, mit Elektronendonatoren zu isomerisieren bzw. zu racemisieren. Als Zwischenstufe tritt ein Trimethylenradikaldianion, wie z. B. $41^{\ominus\ominus}\text{Li}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ auf (s. 4.7), das sicherlich besser als Lithiotrimethylenradikalanion $41\text{-Li}^{\ominus\ominus}\text{M}^{\oplus}$ bezeichnet werden sollte.

11. 7-Lithio-dibenzo[a,c]norcaran(45-Li) reagiert mit metallischem Lithium oder Kalium in Tetrahydrofuran bei -60°C sehr schnell zum türkisblauen Radikalanion $45\text{-Li}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$, das langsam den Ring zum Radikalanion des 9-Methylphenanthrenallylanions $46^{\ominus\oplus}\text{Li}^{\oplus}\text{M}^{\oplus}$ öffnet. Die Beobachtung, daß bei Protonierungen außer Dibenzo[a,c]norcaran (48) und 9-Methylphenanthren (49) keine weiteren Produkte gefunden werden,

deutet auf eine Cyclopropylcarbinyldianion-Allyl-carbinyldianion-Umlagerung hin.

12. 2- bzw. 2,2-elektrophorsubstituierte Cyclopropane lassen sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Elektronenaffinität des Elektrophors mit Elektronendonatoren, die von Kaliumnaphthalid bis zur flüssigen Kalium-Natrium-Legierung reichen, isomerisieren bzw. racemisieren und meist auch reduktiv spalten. Als Zwischenstufen treten dabei Trimethylenradikalanionen, wie z. B. $\underline{26c}, t^{\ominus\ominus}M^{\oplus}$ (siehe 5.1.2.4) auf, die sich neben der Isomerisierung (Racemisierung) auch durch Dimerisierung, radikalische Kopplungsreaktionen mit Naphthalinradikalanionen und dianionische Folgeprodukte nachweisen lassen. Die cis/trans-Isomerisierung von 1-Deutero-1-methyl-2-(α)-naphthylcyclopropan ($[1-D_1]-\underline{26c}, t$) und 1-Methyl-2-phenylcyclopropan ($\underline{11c}, t$) wurde kinetisch vermessen. Die Aktivierungsenthalpien betragen für $[1-D_1]-\underline{26c}, t$ $\Delta H^\ddagger = 14.8 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für $\underline{11c}, t$ $\Delta H^\ddagger = 19.5 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, während die Aktivierungsentropien Werte von $\Delta S^\ddagger = -18.1 \pm 4.3 \text{ eu}$ bzw. $\Delta S^\ddagger = -20.2 \pm 5.6 \text{ eu}$ annehmen. Die Aktivierungsenergien der elektroneninduzierten Isomerisierungen von Cyclopropanen liegen damit weit unter den Werten für vergleichbare thermische Reaktionen.

13. Optisch aktives 1-Methyl-2,2-spiro-fluorenylcyclopropan (28) läßt sich in Cyclohexan photochemisch durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 300 nm racemisieren. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_{\text{Rac}}^{30} = 8.73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{inv}}^{30} = 4.36 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

14. 1-Lithio-cis-1,2-dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropan (69c-Li) öffnet im Gegensatz zu seinem trans-Isomeren 69t-Li und den analogen 3,3-Diphenylverbindungen 74c,t-Li in Abwesenheit von Elektronendonatoren selbst bei -100°C in THF im Verlauf von wenigen Minuten den Ring zu 9-(1-Methyl-1-propenyl)-fluorenyllithium (72 $^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$).

- 15) 1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropen (68) erleidet bei der Thermolyse bei 180 °C in Dekalin Reduktion zu den 1,2-Dimethyl-3,3-spirofluorenylcyclopropanen (65), die im thermischen und photochemischen Gleichgewicht von 65t : 65c = 63 : 37 vorliegen.

10.

Literaturverzeichnis

1. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, Chem. Ber. 47, 473 (1914)
- 2a. J. F. Garst, Acc. Chem. Res. 4, 400 (1971)
- b. J. F. Garst, in "Free Radicals", Hrsg. J. F. Kochi, Wiley, New York 1973, 503 ff
3. S. Bank und D. A. Juckett, J. Am. Chem. Soc. 98, 7742 (1976)
4. G. D. Sargent und M. W. Browne, *ibid.* 89, 2788 (1967)
5. G. D. Sargent, Tetrahedron Lett. 1971, 3279
6. C. Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen", Georg Thieme, Stuttgart 1979
7. B. Bockrath und L. M. Dorfman, J. Phys. Chem. 77, 2618 (1973)
8. "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", Bd. II, Hrsg. M. Szwarc, Wiley-Interscience, New York 1974
9. P. P. Infelta und R. H. Schuler, J. Phys. Chem. 76, 987 (1972)
10. J. K. Thomas, *ibid.* 71, 1919 (1967)
11. E. Canadell, P. Karafiloglou und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 102, 855 (1980)
- 12a. P. Neta und D. Behar, *ibid.* 102, 4798 (1980)
- b. P. Neta und D. Behar, *ibid.* 103, 2280 (1981)
- c. P. Neta und D. Behar, *ibid.* 103, 103 (1981)
13. R. J. Rogers, H. L. Mitchell, Y. Fujiwara und G. M. Whitesides, J. Org. Chem. 39, 857 (1974)
14. J. F. Garst, R. D. Roberts und J. A. Pacifici, J. Am. Chem. Soc. 99, 3528 (1977)
15. N. L. Holy und J. D. Marcum, Ang. Chem. 83, 132 (1971)
16. N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974)
17. J. F. Garst und F. E. Barton II, Tetrahedron Lett. 1969, 587
18. J. F. Garst, J. T. Barbas und F. E. Barton II, J. Am. Chem. Soc. 90, 7159 (1968)
19. R. P. Quirk und F. H. Murphy, Tetrahedron Lett. 1979, 304
20. G. Levin, S. Claesson und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 94, 8672 (1972)
21. R. C. Roberts und M. Szwarc, *ibid.* 87, 5542 (1965)

22. F. G. Bordwell und P. S. Landis, *ibid.* 79, 1593 (1957)
23. D. Y. Curtin und J. W. Crump, *ibid.* 80, 1922 (1958)
- 24a. E. A. Braude und J. A. Coles, *J. Chem. Soc.* 1951, 2078
- b. E. A. Braude in "Progress in Organic Chemistry", Hrsg. Cook, London 1955, Vol. 3, S. 193 ff
25. M. J. S. Dewar und J. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3652 (1969)
26. H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, *J. Organomet. Chem.* 51, 55 (1973)
27. H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, *ibid.* 51, 31 (1973)
28. P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* 45, 3191 (1980)
29. U. Fährmann, Dissertation München 1981
- 30a. R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* 39, 2147 (1963)
- b. H. M. Walborsky und J. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 671 (1971)
31. H. M. Walborsky und F. M. Hornyak, *ibid.* 77, 6026 (1955)
- 32a. H. M. Walborsky und J. C. Chen, *ibid.* 92, 7573 (1970)
- b. H. M. Walborsky, persönliche Mitteilung
33. J. D. Roberts und D. Schuster, *J. Org. Chem.* 27, 51 (1962)
34. S. Sustmann, Dissertation Münster 1973
35. G. Boche, D. Martens und H. U. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2668 (1976)
- 36a. M. Newcomb und W. T. Ford, *ibid.* 95, 7186 (1973)
- b. D. Martens, Dissertation München 1974
37. J. Jacobus und D. Pensak, *Chem. Comm.* 1969, 400
38. D. R. Schneider, Dissertation München 1977
- 39a. C. J. Pedersen, *Org. Synth.* 52, 66 (1972)
- b. G. W. Gokel und H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168
40. J. F. Garst und F. E. Barton II, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 523 (1974)
- 41a. S. P. Mishra und M. C. R. Symons, *J. C. S. Perkin II*, 1973, 391
- b. M. Polanyi, "Atomic Reactions" Williams and Norfolk, Baltimore, Ma, 1932
- c. W. E. Wentworth, R. S. Becker und R. Tung, *J. Phys. Chem.* 71, 1652 (1967)

- 41d. E. Warhurst und R. Whittaker, Trans. Faraday Soc. 62, 707 (1966)
42. K. D. Jordan, J. A. Michejda und P. D. Burrow, J. Am. Chem. Soc. 98, 7189 (1976)
43. G. Boche, D. R. Schneider und H. Wintermayr, *ibid.* 102, 5697 (1980)
44. H. M. Walborsky, F. J. Jmpastato und A. E. Young, *ibid.* 86, 3283 (1964)
45. D. Seyferth und H. M. Cohen, J. Organomet. Chem. 1, 15 (1963)
- 46a. W. J. Dale, P. E. Swartzentruber, J. Org. Chem. 24, 955 (1959)
- b. E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Ann. 744, 42 (1971)
47. K. Kitatani, T. Hiyama und H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 3288 (1977)
48. D. Seebach und H. Neumann, Chem. Ber. 107, 847 (1974)
49. M. S. Dewar und M. Shanshal, J. Am. Chem. Soc. 91, 3654 (1969)
50. R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 43, 2704 (1965)
51. T. Kawamura, M. Tsumura, Y. Yokomichi und T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. 99, 8251 (1977)
52. T. Ishahara, K. Hayashi, T. Ando und H. Yamanaka, J. Org. Chem. 40, 3264 (1975)
53. H. M. Walborsky, C. J. Chen und J. L. Webb, Tetrahedron Lett. 1964, 3551
54. H. M. Walborsky und A. E. Young, J. Am. Chem. Soc. 86, 3288 (1964)
55. H. M. Walborsky, L. E. Allen, H. J. Fraenckner und E. J. Powers, J. Org. Chem. 36, 2937 (1971)
56. M. S. Kharasch und D. C. Sayles, J. Am. Chem. Soc. 64, 2972 (1942)
57. vgl. C. L. Osborn, T. L. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, H. V. Cortez und P. D. Gardner, *ibid.* 87, 3158 (1965)
58. D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963)
59. G. J. M. Kerk, J. G. van der Noltes und L. G. A. Luijten, J. Appl. Chem. 7, 366 (1957)

60. L. L. Miller und L. J. Jacobi, J. Am. Chem. Soc. 91, 1130 (1969)
61. H. M. Walborsky, L. Barash, A. E. Young und F. J. Impastato, *ibid.* 83, 2517 (1961)
62. W. L. Jörgensen und L. Salem "Orbitale organischer Moleküle", Verlag Chemie, Weinheim 1974
63. Für die Messungen sei Dr. E. Steckhahn, Universität Münster, recht herzlich gedankt.
64. H. M. Walborsky, M. S. Aronoff und F. M. Schulman, J. Org. Chem. 36, 1037 (1971)
65. vgl. W. v. E. Doering und T. Mole, Tetrahedron 10, 65 (1960)
- 66a. E. Buncl, "Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects", Elsevier, New York 1975
- b. vgl. M. Schlosser und P. Schneider, Helv. Chim. Acta 63, 2404 (1980)
- c. R. B. Bates, L. M. Kroposki und D. E. Potter, J. Org. Chem. 37, 560 (1972)
67. D. E. Applequist und A. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 83, 862 (1961)
68. H. R. Ward, Ind. Chem. Belg. 36, 1085 (1971)
69. H. Gilman und G. L. Schwebke, J. Organomet. Chem. 4, 483 (1965)
70. H. Gilman, A. H. Haubein und H. Hartzfeld, J. Org. Chem. 19, 1034 (1954)
71. J. A. Dixon, P. A. Gwinner und D. C. Lini, J. Am. Chem. Soc. 87, 1379 (1965)
72. G. H. Posner und C. M. Lentz, *ibid.* 101, 934 (1979)
- 73a. H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner und C. J. Lattimer, *ibid.* 96, 1493 (1974)
- 73b. K. Yamamoto, T. Hayashi und M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1555 (1974)
74. Y. Pocker und J. H. Exner, J. Am. Chem. Soc. 90, 5764 (1968)
- 75a. B. Bockrath und L. M. Dorfman, *ibid.* 96, 5708 (1974)
- b. B. Bockrath und L. M. Dorfman, *ibid.* 97, 3307 (1975)
- 76a. D. J. Cram, C. A. Kingsbury und R. Rickborn, *ibid.* 83, 3688 (1961)
- b. K. C. Chu und D. J. Cram, *ibid.* 94, 3521 (1972)

77. J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Yemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976)
78. vgl. J. A. Berson, L. D. Pedersen und R. B. Griffin, *ibid.* 97, 240 (1975)
79. Methoden der Anorganischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII, 1, Thieme, Stuttgart 1970
80. G. L. Malinoski, Jr., W. H. Bruning und R. B. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 92, 2665 (1970)
81. R. Weyenberg und L. Toporcer, *ibid.* 84, 2843 (1962)
82. P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. 45, 3191 (1980)
83. S. Bank und B. Bockrath, J. Am. Chem. Soc. 93, 430 (1971)
84. N. Hirota, R. Carraway und W. Schook, *ibid.* 90, 3611 (1968)
85. G. Wittig, V. Rautenstrauch und F. Wingler, Tetrahedron Suppl. 189 (1966)
- 86a. M. L. Mihailović, J. Bošnjak und Ž. Čeković, Helv. Chim. Acta 59, 475 (1976)
 - b. H. O. House, Acc. Chem. Res. 9, 59 (1976)
 - c. F. W. King, Chem. Rev. 76, 157 (1976)
87. A. Effio, D. Griller und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 102, 1734 (1980)
88. T. A. Halgren, M. E. H. Howden, M. E. Medof und J. D. Roberts, *ibid.* 89, 3051 (1967)
89. E. S. Huyser und J. D. Taliaferro, J. Org. Chem. 98, 2580 (1976)
90. J. A. Berson, L. D. Petersen und B. K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 98, 122 (1976)
- 91a. S. S. Hixson, Org. Photochem. 4, 191 (1979)
 - b. H. D. Roth und M. L. M. Schilling, J. Am. Chem. Soc. 102, 7958 (1980)
92. S. W. Staley und J. J. Rocchio, *ibid.* 91, 1565 (1969)
93. Zusammenfassung ähnlicher Reaktionen: H. M. Walborsky, M. S. Aronoff und M. F. Schulman, J. Org. Chem. 36, 1036 (1971)
- 94a. vgl. W. J. E. Parr und F. J. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 99, 1033 (1977)
 - b. X. Creary, J. Org. Chem. 45, 4653 (1980)

- 95a. O. M. Nefedov, N. N. Novitskaya und A. D. Petrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 152, 629 (1963)
- b. T. Norin, Acta Chem. Scand. 19, 1289 (1965)
- c. M. G. Dauben und E. I. Deviny, J. Org. Chem. 31, 3794 (1966)
- d. H. O. House und C. J. Blankley, *ibid.* 33, 47 (1968)
- e. H. E. Zimmermann, K. G. Hancock und G. C. Licke, J. Am. Chem. Soc. 90, 4892 (1968)
- f. H. M. Walborsky und J. B. Pierce, J. Org. Chem. 33, 4102 (1968)
96. C. R. Hauser und P. J. Hamrick, J. Am. Chem. Soc. 79, 3142 (1957)
97. C. B. Wooster und N. W. Mitchell, *ibid.* 86, 4042 (1964)
98. Max Hansen, "Constitution of Binary Alloys", Sec. Ed. McGraw Hill, New York, Toronto, London 1958
99. G. L. Closs und R. A. Moss, J. Am. Chem. Soc. 86, 4042 (1964)
100. G. Boche und H. Wintermayr, Angew. 93(10), 923 (1981)
- 101a. A. Maercker und W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971)
- b. R. Bates, L. Kroposki und D. Potter, J. Org. Chem. 37, 560 (1972)
- c. P. Tombouliau et al., *ibid.* 38, 322 (1973)
- d. R. L. Letsinger und D. F. Pollart, J. Am. Chem. Soc. 78, 6079 (1956)
- 102a. H. Pines, J. A. Vesely und V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. 77, 554 (1955)
- b. L. Schaap und H. Pines, *ibid.* 79, 4967 (1957)
103. S. E. Volz, J. Org. Chem. 22, 48 (1957)
104. H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 78, 2619 (1956)
105. R. M. Schramm und G. E. Langlois, *ibid.* 82, 4912 (1960)
106. J. C. Carnahan, Jr. und W. D. Closson, J. Org. Chem. 37, 4469 (1972)
107. K. Buckl, Dissertation München 1979
108. H. M. Walborsky, F. P. Johnson und J. B. Pierce, J. Am. Chem. Soc. 90, 5222 (1968)
109. W. v. E. Doering und M. Jones, Jr., Tetrahedron Lett., 791 (1963)
110. vgl. G. Wittig, Experientia 14, 389 (1958)
- 111a. C. A. Kraus und R. Rosen, J. Am. Chem. Soc. 47, 2739 (1925)
- b. C. R. Hauser et al. *ibid.* 66, 1230 (1944), *ibid.* 69, 2325 (1947)

- 111c. C. R. Hauser et al., J. Org. Chem. 20, 1531 (1955)
- 112. W. K. Mc Ewen, J. Am. Chem. Soc. 58, 1124 (1936)
- 113. A. Streitwieser, Tetrahedron Lett. 1960, 23
- 114. C. B. Wooster, Chem. Rev. 11, 1 (1932)
- 115. "Pericyclic Reactions" Vol. I, Hrsg. A. P. Marchand und R. E. Lehr, Academic Press, New York, San Francisco, London 1977
- 116. H. Duerr, W. Schmidt und R. Sergio, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1132
- 117. vgl. K. Hirakawa und T. Nosaka, J. Chem. Soc. Perkin I, 1980, 2835
- 118a. M. Y. Lukina, Russ. Chem. Rev. 31, 419 (1962)
 - b. J. W. Lauher und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 97, 561 (1975)
- 119. J. I. Musher und E. J. Corey, Tetrahedron 18, 791 (1962)
- 120. H. Spiesecke und W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722 (1961)
- 121. W. Bunge in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/II, Thieme Stuttgart 1959, S. 765 ff
- 122. A. Weissberger und E. S. Prokauer "Organic Solvents", Bd. II, 3. Aufl. von Techniques of Organic Chemistry, Interscience, New York 1970
- 123. Vgl. Le van Chau und M. Schlosser, Synthesis 1973, 112
- 124. S. D. Ross und M. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc. 79, 6547 (1957)
- 125. E. B. Hershberg, Helv. Chim. Acta 17, 352 (1934)
- 126a. A. Schriesheim, C. A. Rowe Jr. und L. Naslund, J. Am. Chem. Soc. 85, 2111 (1963)
 - b. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller) 4. Auflage, Bd. 5/1b, Thieme Stuttgart 1972, S. 658 ff
- 127. R. Y. Mixer, R. F. Heck, S. Winstein und W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. 75, 4096 (1953)
- 128. J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein in "High-resolution Nuclear-Magnetic. Resonance", McGraw-Hill 1959, S. 238, 239
- 129. Organikum, Nachdruck der 15. Auflage, Berlin 1977, S. 624 ff
- 130. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Auflage, Bd. V/1b, Thieme Stuttgart 1972, S. 80 ff

- 131a. M. Zander und W. Franke, Chem. Ber. 94, 446 (1961)
b. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller),
4. Auflage, Bd. V/1b, Thieme Stuttgart 1972, S. 405 ff
132. A. Wannscheidt und B. Maldavski, Chem. Ber. 64, 917 (1931)
- 133a. J. Schäffer und J. Rétey, Angew. Chem. 90, 906 (1978)
b. Prof. J. Rétey, persönliche Mitteilung
134. E. Krause und R. Becker, Chem. Ber. 53, 173 (1920)
135. H. Duerr, B. Ruge und B. Weis, Ann. 1974 (7), 1150
136. S. Julia und A. Ginebreda, Synthesis 10, 682 (1977)
137. C. W. Evans und C. F. H. Allen, Org. Synth. Coll. Vol. II,
S. 517
138. E. W. Yankee und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 92, 6328
(1970)
139. T. Kikkoji, Biochem. Zeitschr. 35, 66 (1911)
140. H. Gilman, N. B. St. John und F. Schulze, Org. Synth.
Coll. Vol. II, S. 425
141. S. J. Angyal, J. R. Tetaz und J. G. Wilson, Org. Synth.
Coll. Vol. IV, S. 690
142. "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical
Company (1970), 687G
143. F. J. Allen und G. G. Allen, J. Org. Chem. 23, 639 (1958)
144. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller)
4. Auflage, Bd. 10/2, Thieme Stuttgart 1967, S. 119ff
145. L. Y. Malkes und L. V. Shubina, Zh. Obschch. Khim. 31,
3402 (1961)
146. H. Standinger und K. Miescher, Ber. 49, 1906 (1916)
147. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller),
4. Auflage, Bd. 10/4 Thieme Stuttgart 1968, S. 568
148. T. Nakuya, T. Tomomoto und M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jap.
40, 692 (1967)
149. C. S. Marvel, J. Dec, H. G. Cooke und J. C. Cowan, J. Am.
Chem. Soc. 62, 3496 (1940)
150. C. S. Marvel und J. C. Cowan, ibid. 61, 3158 (1939)
- 151a. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller),
4. Auflage, Bd. 10/4 Thieme Stuttgart 1968, S. 538
b. F. Arndt, Org. Synth. Col Vol. II, 166
- 152a. J. P. Freeman, J. Org. Chem. 29, 1379 (1964)
b. W. L. Dilling, ibid. 29, 960 (1964)

- 153. E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, Tetrahedron Lett. 1965, 423
- 154. K. L. Schoen und E. J. Becker, J. Am. Chem. Soc. 77, 6030 (1955)
- 155. H. Gilman, C. G. Brannen und R. K. Ingham, J. Org. Chem. 22, 685 (1957)
- 156. D. Dolphin, Z. Muljiani, J. Deng und R. B. Meyer, J. Chem. Phys. 58, 413 (1973)
- 157. A. W. Francis, Chem. Rev. 42, 107 (1948)
- 158. H. Pines, W. D. Huntsman und V. N. Jpatieff, J. Am. Chem. Soc. 75, 2311 (1953)
- 159. C. G. Swain und H. B. Boyles, ibid. 73, 870 (1951)
- 160. W. E. Bachmann, ibid. 56, 1363 (1934)
- 161. R. G. Harvey, P. P. Fu und P. W. Rabideau, J. Org. Chem. 41, 2706 (1976)
- 162. C. H. DePuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers und R. A. Klein, ibid. 29, 2813 (1964)
- 163. M. W. Rathke und A. Lindert, J. Am. Chem. Soc. 93, 2318 (1971)

Lebenslauf

- 19.05.52 geboren in Westheim bei Augsburg als Sohn
des Prokuristen Alfred Wintermayr und
seiner Ehefrau Hildegard, geb. Lanzinger
- 1958 - 1962 Besuch der Volksschule Westheim
- 1962 Eintritt in das Realgymnasium Augsburg
- 1972 Reifeprüfung
- 1972 Ab Wintersemester 1972/73 Studium der
Chemie an der Universität München
- Juli 1977 Mündliche Diplomhauptprüfung. Beginn der
Diplom- und Doktorarbeit bei Prof. Dr.
G. Boche.
- 1977 Von Oktober 1977 bis Mai 1978 Anstellung
als wissenschaftliche Hilfskraft
- 1978 Seit Mai 1978 Verwalter der Dienstge-
schäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
- 1980 Seit Mai 1980 mit Anita Wintermayr, geb.
Neitzke, verheiratet

